

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 119, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	<i>Стр.</i>
М. А. Алексидзе. Об одном алгоритме автоматизации численного решения плоской задачи Дирихле для уравнения Лапласа	847
И. В. Гирсанов. О спектрах динамических систем, порождаемых стационарными гауссовскими процессами.	851
И. Ц. Гохберг и М. Г. Крейн. Об устойчивой системе частных индексов задачи Гильберта для нескольких неизвестных функций	854
В. А. Гробов. Метод усреднения канонических уравнений, содержащих «квазициклическую» угловую координату	858
А. Н. Колмогоров. Новый метрический инвариант транзитивных динамических систем и автоморфизмов пространств Лебега	861
А. Л. Крылов. Краевые задачи и биортогональные разложения в банаховых пространствах	865
А. В. Кужель. О приведении неограниченных несамосопряженных операторов к треугольному виду	868
М. А. Наймарк. О разложении тензорного произведения представлений основной серии собственной группы Лоренца на неприводимые представления	872
В. А. Рохлин. Внутренние гомологии	876
Е. Т. Сморгачев. Некоторые виды локальных номограмм	880
Ч. Фояш, Г. Гусси и В. Поенару. Обобщение решения квазилинейного дифференциального уравнения в банаховом пространстве	884
С. А. Чунихин. О перестановочности факторов в П-факторизациях конечных групп	888
А. П. Шапиро. О характеристических полиномах рациональных симметричных матриц третьего порядка	890
В. Шмидт. Обобщенная задача Римана — Гильберта в случае отрицательного индекса	893

МЕХАНИКА

А. А. Скоробагатко. О кручении цилиндрических валов с круговыми выточками	896
---	-----

ГИДРОМЕХАНИКА

Н. Н. Моисеев и А. М. Тер-Крикоров. О неединственности решения задачи о подводном крыле	899
	841

К. Ф. Войцеховская. Устойчивость равновесия стержней с точки зрения математической теории упругости	903
---	-----

АСТРОНОМИЯ

С. А. Жевакин. Об единой интерпретации различных типов пульсационной звездной переменности	907
--	-----

ФИЗИКА

В. Л. Броуде, В. В. Еременко и Н. Н. Чиковани. Структура спектров поглощения и фотопроводимости кристаллов CdS при 20°K	911
С. С. Васильев, В. В. Комаров и А. М. Попова. Исследование реакций (n, α) и (n, t) на Be ⁹	914
М. Е. Жаботинский и П. Е. Зильберман. О флуктуациях в кварцевых генераторах	918
В. В. Зелинский и В. П. Колобков. Связь отношений квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции с положением спектра флуоресценции	922
В. А. Киселева и Е. И. Кондорский. Изучение температурных зависимостей некоторых свойств ферритов в диапазоне сантиметровых волн	926

БИОФИЗИКА

В. В. Шулейкин. Как рыба-лоцман движется со скоростью акулы	929
---	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. С. Радчик и В. С. Радчик. О деформациях поверхностных слоев при трении скольжения	933
П. А. Савинцев и В. Е. Аверичева. О температуре плавления контактного слоя кристаллов	936

ХИМИЯ

А. Г. Аникин и Г. М. Дугачева. Определение чистоты и температуры кристаллизации некоторых углеводородов в количестве 1 — 2 мл	939
И. И. Корнилов и П. Б. Будберг. Типы диаграмм состояния тройных систем на основе титана	943
И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Г. М. Сегаль. Стереохимия диеновой конденсации 1- α -ацетоксивинил — Δ^1 -циклогексена с малеиновым ангидридом	945
А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, С. С. Чуранов, и О. А. Несмеянова. Реакции ферроценсульфонокислот	949
Е. Я. Роде. Природа воды в гетерополисоединениях. Гетерополиокислоты вольфрама	953
А. В. Топчиев и Л. А. Алявдина. Полимеризация изобутилена под влиянием фтористого бора на окиси алюминия	957

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. Анфимова, В. А. Глембоцкий, И. Н. Плаксин и А. С. Щевелева. Влияние структурных особенностей и поверхностных свойств на извлечение пенной флотацией труднофлотируемых свинцовых минералов	961
О. Н. Григоров и Ю. М. Чернобережский. Исследование изменений чисел переноса ионов и суспензионного эффекта в жидких суспензионных диафрагмах	964
Д. П. Добычин. Проведение топахимического диффузионного процесса с постоянной скоростью	967
З. А. Иофа. Адсорбция серы на железе из кислых растворов сероводорода	971
И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц. Диффузия в критической области тройных растворов	975
А. Г. Лесник. Метастабильная диаграмма состояния системы железо — хром	978
Г. В. Ракова и А. А. Коротков. Исследование сополимеризации изопрена и дивинила бутиллитием	982
И. Л. Розенфельд и В. П. Максимчук. О пассивирующих свойствах сульфат-ионов	986
А. М. Самарин и Р. А. Карасев. О раскислительной способности углерода в вакууме	990

БИОХИМИЯ

Л. А. Зуев и П. Ф. Голубева. Влияние условий азотного питания проростков озимой ржи на поглощение ими фосфора и на обмен фосфорных соединений	993
---	-----

П. М. Асланян. Новые данные о возрасте зоны Varianusium fallax Кобокко в Армении.	996
В. П. Бархатова. Новое в стратиграфии карбона и перми Северного Тимана	999
Б. И. Горошников и И. И. Сахацкий. О россыпях ильменита в третичных отложениях южной окраины Донбасса	1003
А. Б. Филимонова. Комплексы спор пограничных слоев среднего и верхнего девона Волго-Уральской области	1006

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

Н. А. Огильви. К вопросу о возможности аналитического расчета состава подземных вод	1009
---	------

МИНЕРАЛОГИЯ

И. В. Гинзбург, Д. Л. Рогачев и А. М. Бондарева. Новые данные о гольмквистите	1012
---	------

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

В. А. Чернов. О зависимости между суммой обменных катионов и содержанием частиц менее микрона в подзолистых почвах	1017
--	------

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. В. Данилова и М. Н. Алексеев. Определение относительного геологического возраста ископаемых костей по содержанию в них фтора	1020
---	------

ГИСТОЛОГИЯ

Р. Г. Цанев и А. Л. Шабдаш. Качественные изменения рибонуклеопро-теидов при повреждении и регенерации фибробластов и эпителия кожи	1024
--	------

ГИДРОБИОЛОГИЯ

А. К. Гейнрих. О питании морских копепод в тропической области	1028
--	------

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Д. М. Гусейнов. Стимулятор нефтяного происхождения как средство повыше-ния урожайности	1032
П. М. Приходько. Развитие листового аппарата и продуктивность свеклович-ного растения при обычной и увеличенной площади питания	1035

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. Полежаев, Л. В. Ахабадзе, Н. А. Захарова и В. Л. Мантьева. О регенера-ции миокарда у млекопитающих	1039
--	------

ФИЗИОЛОГИЯ

А. Г. Гинецинский и Л. Н. Иванова. Роль системы гиалуриновая кислота—гиалурионидаза в процессе реабсорбции воды в почечных канальцах	1043
Н. А. Рокотова и И. М. Горбунова. О рефлекторных изменениях моторики тонкого кишечника при воздействии на его слизистую химических раз-дражителей и бета-лучей	1046
Г. Т. Семенова. Влияние силы безусловного раздражителя на спинальный моторный рефлекс	1050

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Б. Е. Карулин и А. А. Пчелкина. Теплокровные животные — носители возбу-дителя Q-лихорадки	1054
---	------

CONTENTS

<i>MATHEMATICS</i>	<i>Pages</i>
M. A. Alexidze. An algorithm of the automation of the numerical solution of a plane Dirichlet problem for Laplace's equation	847
I. V. Girsanov. Spectra of dynamical systems generated by stationary Gaussian processes	851
I. Ts. Gokhberg and M. G. Krein. On the stable system of partial indices in the Hilbert problem for many unknown functions	854
V. A. Grobov. A method for averaging standard equations containing a «quasi-cyclic» angular coordinate	858
A. N. Kolmogorov. A new metric invariant of transient dynamical systems and automorphisms in Lebesgue spaces	861
A. L. Krylov. Boundary problems and biorthogonal expansions in Banach spaces	865
A. V. Kuzhel. The reduction of unbounded not self-adjointed operators to a triangular form	868
M. A. Naimark. On the expansion of the tensor product of the proper Lorenz group principal series representations into irreducible representations	872
V. A. Rokhlin. Internal homologies	876
E. T. Smorkachev. Some kinds of local nomograms	880
C. Foias, G. Gussi and V. Poenaru. Generalized solutions of a quasilinear differential equation in Banach space	884
S. A. Chunikhin. Permutability of factors in Π -factorizations of finite groups	888
A. P. Shapiro. Characteristic polynomials of third order rational symmetric matrices	890
V. Schmidt. A generalized Riemann — Hilbert problem in the case of a negative exponent	893
<i>MECHANICS</i>	
A. A. Skorobagatko. Torsion of cylindrical shafts with circular grooves	896
<i>FLUID MECHANICS</i>	
N. N. Moiseev and A. M. Ter-Krikorov. The non-uniqueness of the solution to the under-water wing problem	899
<i>THEORY OF ELASTICITY</i>	
K. F. Voitsekhovskaia. Equilibrium stability of rods on the mathematical theory of elasticity	903
<i>ASTRONOMY</i>	
S. A. Zhevakin. A single interpretation of the various pulsation types of stellar variability	907
<i>PHYSICS</i>	
V. L. Broude, V. V. Eremenko and N. N. Chikovani. The structure of the absorption and photoelectric conductance spectra of CdS crystals at 20°K	911
S. S. Vasiliev, V. V. Komarov and A. M. Popova. An investigation of (n, α) and (n, t) reaction on Be ⁹	914
M. E. Zhabotinsky and P. E. Zilberman. Fluctuations in quartz crystal oscillators	918
V. V. Zelinsky and V. P. Kolobkov. Phosphorescence and fluorescence quantum yield ratios as related to the position of the fluorescence spectrum	922
V. A. Kiseleva and E. I. Kondorsky. A study of the dependence of certain properties on temperature for ferrites in the centimetre wave range	926
<i>BIOPHYSICS</i>	
W. Shoulejkin. How the pilot-fish manages to move with the same speed as the shark	929
<i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
A. S. Radchik and V. S. Radchik. Surface layer deformations due to sliding friction	933
P. A. Savintsev and V. E. Avericheva. The melting temperature of the contact layer between crystals	936

A. G. Anikin and G. M. Dugacheva. Determination of the purity and crystallization temperature of certain hydrocarbons in small samples (1—2 ml)	939
I. I. Kornilov and P. B. Budberg. Types of equilibrium diagrams for ternary systems based on titanium	943
I. N. Nazarov, V. F. Kucherov, V. M. Andreev and G. M. Segal. The stereochemistry of the diene-condensation of 1- α -acetoxyvinyl- Δ^1 -cyclohexene with maleic anhydride	945
A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, S. S. Churanov and O. A. Nesmeyanova. Ferrocene sulphonic acid reactions	949
E. J. Rode. The nature of the water in heteropolycompounds. Tungsten polyacids	953
A. V. Topchiev and L. A. Alyavdina. The polymerization of isobutylene under the influence of boron trifluoride adsorbed on aluminium oxide	957

PHYSICAL CHEMISTRY

E. A. Anfimova, V. A. Glembotsky, I. N. Plaksin and A. S. Shcheveleva. The influence of structural features and surface properties on the froth flotation extraction of poorly floatable lead minerals	961
O. N. Grigorov and Yu. M. Chernoberezhsky. Variations in ion transfer numbers and the suspension effect in liquid suspensoid diaphragms	964
D. P. Dobychin. The conduction of a topochemical diffusion process at a constant rate	967
Z. A. Iofa. Adsorption of sulphur on iron from acid solutions of hydrogen sulphide	971
I. R. Krichevsky, N. E. Khazanova and L. R. Linshits. Diffusion in the critical region of ternary solutions	975
A. G. Lesnik. Metastable iron — chromium diagram	978
G. V. Rakova and A. A. Korotkov. An investigation of the copolymerization of isoprene and divinyl by butyl lithium	982
I. L. Rosenfeld and V. P. Maximchuk. On the passivating properties of sulphate ions	986
A. M. Samarin and R. A. Karasev. The desoxydizing ability of carbon in vacuum	990

BIOCHEMISTRY

L. A. Zuev and P. F. Golubeva. The influence of nitrogenous alimentation of winter rye seedlings upon phosphorus absorption and metabolism of phosphoric compounds	993
--	-----

GEOLOGY

P. M. Aslanian. New data on the age of the zone of Variamussium fallax Korobkowi in Armenia	996
V. P. Barkhatova. New data on the stratigraphy of the Carboniferous and the Permian of North Timan	999
B. I. Goroshnikov and I. I. Sakhatsky. On ilmenite fields in tertiary deposits of the borderland of the Donetz basin	1003
A. B. Filimonova. Spore complexes found in boundary layers of the Middle and Upper Devonian of the Volga-Urals province	1006

HYDROGEOLOGY

N. A. Oghilvi. On the possibility of an analytic calculation of the composition of subterranean waters	1009
--	------

MINERALOGY

I. V. Ginzburg, D. L. Rogachev and A. M. Bondareva. New data concerning holmquistite	1012
--	------

SOIL SCIENCE

V. A. Chernov. On the relation between the sum of exchange kations and the content of particles less than one micron large in podzolized soils . . .	1017
--	------

PALEONTOLOGY

V. V. Danilova and M. N. Alexeev. A method for determining the relative geological age of fossil bones from their fluorine content	1020
--	------

HISTOLOGY

R. G. Tsanev and A. L. Schabadasch. Qualitative changes observed in ribonucleo-proteins in the case of damage and regeneration of fibroblasts and skin epithelium	1024
	845

A. K. Heinrich. On the feeding of copepods in the tropical region	1028
---	------

PLANT PHYSIOLOGY

D. M. Guseinov. A stimulant of oil-origin as a means to increase crop capacity	1032
P. M. Prikhodko. Development of leaves and productivity of the root in sugar-beet with usual and widerspacing of plants	1035

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

L. V. Polezhaev, L. V. Akhabadze, N. A. Zakharova and V. L. Mantieva. On the regeneration of the heart muscle in mammals	1039
--	------

PHYSIOLOGY

A. G. Ginetsinsky and L. N. Ivanova. The rôle of the system of hyaluronic acid — hyaluronidase in the process of water reabsorption in tubules of the kidney .	1043
N. A. Rokotova and I. M. Gorbunova. On reflectory changes in the motor activity of the intestine whose mucous is acted upon with chemical stimuli and beta-rays	1046
G. T. Semenova. The rôle of the strength of an unconditioned reflex in its influence upon the spinal motor reflex	1050

PARASITOLOGY

B. E. Karulin and A. A. Pchelkina. Homoiothermal animals — vectors of the causative organism of Q-rickettsiosis <i>Rickettsia burneti</i>)	1054
---	------

ПОПРАВКА

В моей статье, помещенной в ДАН, т. 113, № 6, 1957 г. (П. И. Петров, «Инварианты второго порядка кватернарной дифференциальной квадратичной формы»), ошибочно выписаны выражения для ω_3 и $\bar{\omega}_3$. Следует читать:

$$\begin{aligned}\omega_3 = & a_1 [(c_4^2 + c_5^2 + c_6^2)(c_7^2 + c_8^2 + c_9^2) - (c_4c_7 + c_5c_8 + c_6c_9)^2] + \\ & + a_2 [(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2)(c_7^2 + c_8^2 + c_9^2) - (c_1c_7 + c_2c_8 + c_3c_9)^2] + \\ & + a_3 [(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2)(c_4^2 + c_5^2 + c_6^2) - (c_1c_4 + c_2c_5 + c_3c_6)^2] + \\ & + 2a_4 [(c_1c_7 + c_2c_8 + c_3c_9)(c_4c_7 + c_5c_8 + c_6c_9) - (c_7^2 + c_8^2 + c_9^2)(c_1c_4 + c_2c_5 + c_3c_6)] + \\ & + 2a_4 [(c_1c_4 + c_2c_5 + c_3c_6)(c_4c_7 + c_5c_8 + c_6c_9) - (c_4^2 + c_5^2 + c_6^2)(c_1c_7 + c_2c_8 + c_3c_9)] + \\ & + 2a_5 [(c_1c_4 + c_2c_5 + c_3c_6)(c_1c_7 + c_2c_8 + c_3c_9) - (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2)(c_4c_7 + c_5c_8 + c_6c_9)]; \\ \bar{\omega}_3 = & b_1 [(c_2^2 + c_5^2 + c_8^2)(c_3^2 + c_6^2 + c_9^2) - (c_2c_3 + c_5c_6 + c_8c_9)^2] + \\ & + b_2 [(c_1^2 + c_4^2 + c_7^2)(c_3^2 + c_6^2 + c_9^2) - (c_1c_3 + c_4c_6 + c_7c_9)^2] + \\ & + b_3 [(c_1^2 + c_4^2 + c_7^2)(c_2^2 + c_5^2 + c_8^2) - (c_1c_2 + c_4c_5 + c_7c_8)^2] + \\ & + 2b_4 [(c_1c_3 + c_4c_6 + c_7c_9)(c_2c_3 + c_5c_6 + c_8c_9) - (c_3^2 + c_6^2 + c_9^2)(c_1c_2 + c_4c_5 + c_7c_8)] - \\ & + 2b_5 [(c_1c_2 + c_4c_5 + c_7c_8)(c_2c_3 + c_5c_6 + c_8c_9) - (c_2^2 + c_5^2 + c_8^2)(c_1c_3 + c_4c_6 + c_7c_9)] + \\ & + 2b_6 [(c_1c_2 + c_4c_5 + c_7c_8)(c_1c_3 + c_4c_6 + c_7c_9) - (c_1^2 + c_4^2 + c_7^2)(c_2c_3 + c_5c_6 + c_8c_9)].\end{aligned}$$

П. И. Петров

М. А. АЛЕКСИДЗЕ

**ОБ ОДНОМ АЛГОРИТМЕ АВТОМАТИЗАЦИИ ЧИСЛЕННОГО
РЕШЕНИЯ ПЛОСКОЙ ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ
ЛАПЛАСА**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 XI 1957)

1. Для успешной эксплуатации электронных цифровых машин универсального типа необходимо иметь универсальные программы (УП) для целого класса задач, для которых хорошо разработаны общие численные методы решения. Преимуществом УП перед программирующей программой является полная автоматизация обоих этапов программирования и существенное уменьшение объема исходной информации. Исходной информацией для УП решения первой граничной задачи будут закодированные уравнения для границы области и функции, заданной на границе. В описываемом алгоритме предполагается, что уравнения заданы в параметрическом виде и при увеличении параметра область обходим справа.

Необыкновенная громоздкость и однотипность окончательных вычислений при решении граничных задач методом сеток делает применение электронных цифровых машин весьма эффективным. Полная автоматизация решения граничной задачи предполагает также автоматизацию следующих процессов: а) замена границы области ломаной, состоящей из сторон и диагоналей сетки; б) перенос сеточной области во внутреннее запоминающее устройство (ВЗУ) машины — линейаризация области; в) нахождение всех граничных точек и необходимой информации для составления в этих точках нерегулярных разностных уравнений; г) непосредственный счет и вывод окончательных результатов в удобной для расшифровки форме.

2. Рассмотрим конечноразностный аналог задачи Дирихле для уравнения Лапласа

$$\Delta_h u = 0 \text{ в } G_h, \quad u|_{\Gamma_h} = \psi,$$

где Δ_h — одна из сетчатых аппроксимаций оператора Лапласа $\Delta_h u(A) = \sum_{B \in \Gamma_h(A)} C(A, B) u(B)$. Назовем точки B , для которых $C(A, B) \neq 0$, соседними к A в смысле оператора Δ_h . Узловые точки сетки, лежащие в области G_h или на контуре Γ_h , будем называть с ч е т н ы м и точками. Счетная точка будет граничной, если расстояние от нее до границы области вдоль координатных линий меньше шага сетки. В противном случае счетная точка будет внутренней.

Для целей автоматизации разбиение счетных точек на внутренние и граничные является недостаточным. Число типов точек зависит от рода граничной задачи, от геометрии области и от формул, приближенно заменяющих дифференциальные операторы. В случае простейшей аппроксимации оператора Лапласа и исправления значений функции в граничных точках по Коллатцу необходимо следующее дополнительное разбиение множества граничных точек. Двойные граничные точки — точки, лежащие одновременно и на контуре, и на ломаной, аппроксимирующей контур. Оставшиеся граничные точки, в зависимости от того, в какую сторону ищется для них опор

ное значение, разделяются на группы: гранично-правые, гранично-левые, гранично-верхние и гранично-нижние. О п о р н ы м и назовем значения функции в счетных точках, применяющихся для исправления значений функции в граничных точках.

Относительно рассматриваемых областей предположим, что они ограничены конечным числом кривых, заданных в параметрическом виде, удовлетворяющих условиям Липшица с показателем 1. Константы Липшица на отдельных кусках границы должны быть заданы в исходной информации. Области могут иметь дырки, узкие шейки, образовать несвязное множество счетных точек.

Для линеаризации области с фиксированной высотой столбца находим наименьший прямоугольник, целиком вмещающий данную область, и затем столбцы этого прямоугольника переносим в ВЗУ машины. При этом соседние точки будут находиться в строго определенных ячейках.

Для разметки массива памяти можно пользоваться либо локальной разметкой — в каждой ячейке хранить признак того, к какому типу точек относится данная ячейка, либо интегральной разметкой — составить и хранить отдельно информацию о чередовании всех типов точек в каждом столбце. Выбор локальной или интегральной разметки зависит от геометрии области, от объема ВЗУ машины и от числа разрядов в ячейке памяти. В случае произвольной области для БЭСМ целесообразнее локальная разметка.

Номера прямых, образующих узел, назовем его ц е л о ч и с л е н н ы м и к о о р д и н а т а м и . Так же будем называть целые части

$$\left[\frac{y - (y_0 - 512h)}{h} \right], \left[\frac{x - (x_0 - 512h)}{h} \right],$$

где x, y — координаты данной точки; x_0, y_0 — координаты начальной точки обхода контура. Нетрудно убедиться, что целочисленные координаты точки границы и нижнего угла того квадрата, где находится данная точка, совпадают.

Скажем, что г р а н и ч н а я т о ч к а н а й д е н а , если, кроме целочисленных координат, получена вся необходимая информация для ее обработки. Для нахождения граничных точек можно двигаться вдоль прямых, образующих сеточную область, и находить пересечения с границей области или же двигаться вдоль границы и находить пересечения с прямыми. Из-за неудобств задания исходной информации в первом случае мы избрали второй путь.

Разобьем каждый квадрат сетки на 9 частей (рис. 1) и составим сличения E_1, E_2 и сравнения E_3, E_4, E_5, E_6 :

E_1	,<	$\langle [x]_{n+1} \rangle$	$\langle [x]_n \rangle$
E_2	,<	$\langle [y]_{n+1} \rangle$	$\langle [y]_n \rangle$
E_3	<	$\langle \mu \rangle$	$\langle \epsilon \rangle$
E_4	<	$\langle \mu_1 \rangle$	$\langle \epsilon \rangle$
E_5	<	$\langle \nu \rangle$	$\langle \epsilon \rangle$
E_6	<	$\langle \nu_1 \rangle$	$\langle \epsilon \rangle$

где $\langle a \rangle$ означает адрес ячейки, где хранится a ; $[x]_{n+1}, [y]_{n+1}$ и $[x]_n, [y]_n$ — целочисленные координаты точек $f(s)$ и $f(s + \Delta s)$; Δs удовлетворяет неравенствам

$$|x(s) - x(s + \Delta s)| < h, \quad |y(s) - y(s + \Delta s)| < h. \quad (1)$$

Приведенные сличения и сравнения будем рассматривать как логические высказывания. Сличение (сравнение) истинно ($E_i = 1$), если после него

выполняется следующая по номеру команда; в противном случае сличение (сравнение) ложно ($E_i = 0$).

Рассмотрим все возможные случаи, порождаемые двоичными переменными E_i . 64 возможных случая можно сгруппировать следующим образом: 55, 59, 61, 62, 63 — после этих случаев делается следующий шаг по контуру; 7, 11, 13, 14, 15, 29, 30, 31, 39, 43, 47 — делается обратный ход по контуру с шагом $\Delta s/2$; 5, 6, 9, 10, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 37, 38, 41, 42, 45, 46, 53, 54, 57, 58 — в соответствии с правым обходом области запоминаются целочисленные координаты граничных точек и вся необходимая информация для исправления значения функции в них. Остальные случаи неосуществимы из-за того, что неравенства $\mu < \varepsilon$, $\mu_1 < \varepsilon$, так же как и $\nu < \varepsilon$, $\nu_1 < \varepsilon$, одновременно выполняться не могут ($\varepsilon \leq h$).

Разберем, например, случай 46 (101110). Ложность сличения E_2 указывает на выход границы либо вверх, либо вниз, а ложность E_6 указывает, что находимся в части V. Из-за (1) это возможно только при выходе границы вниз. В соответствии с правым обходом области запоминаются узел A как гранично-левая точка, ν и ψ .

Одновременно с пересечениями запоминаются максимальные и минимальные целочисленные координаты, которые дают возможность линеаризировать.

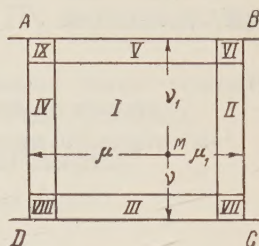


Рис. 1

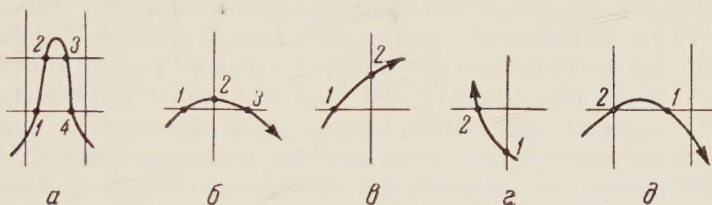


Рис. 2

область с постоянной высотой столбца, и ψ_{\max} , порядок которого принимается за масштабный множитель. Принцип максимума дает возможность вести вычисления с фиксированной запятой, а в порядках хранить признаки. В младших 10 разрядах граничной точки будет храниться адрес той ячейки, где хранится закодированная информация для исправления значений функции в этой точке.

3. После нахождения всех точек пересечения они контролируются. На рис. 2 даны все особые случаи для гранично-правой точки. Случай а — при движении от 4 к 1 пересечения остаются нетронутыми, в противном случае они уничтожаются; для выявления направления проверяется условие $\delta_2 + \delta_3 > h$ (δ_i — расстояние от точки i до границы). Случай б — значение функции в точке B интерполируется и точка метится как двойная граничная точка, пересечения уничтожаются. Случаи в, г — уничтожаются то пересечение, которое дальше от границы. Случай д — пересечение 1 уничтожается.

Затем расставляются граничные значения. Истинный адрес N для граничной точки $([x], [y])$ будет

$$N = ([x] - [x]_{\min})([y]_{\max} - [y]_{\min} + 1) + [y] - [y]_{\min}.$$

Начальные значения для внутренних точек вычисляются по формуле

$$\left(\frac{1}{ac} + \frac{1}{bd}\right)u_0 = \frac{u_a}{a(a+c)} + \frac{u_b}{b(b+d)} + \frac{u_c}{c(a+c)} + \frac{u_d}{d(b+d)},$$

где u_0, u_a, u_b, u_c, u_d — значения функции в точках $(0; 0)$, $(a; 0)$, $(b; 0)$, $(0; -c)$, $(0; -d)$.

В случае либмановской итерации граничная (недвойная) точка требует 27 команд, а внутренняя 24. Машина сама определяет, по известной формуле Гершгорина, момент окончания итерации по невязкам для обеспечения требуемой точности решения разностных уравнений.

В заключение выражаю благодарность Е. А. Волкову за руководство при составлении УП.

Институт точной механики и вычислительной
техники Академии наук СССР

Поступило
25 XI 1957

Математический институт им. А. М. Размадзе
Академии наук ГрузССР

И. В. ГИРСАНОВ

О СПЕКТРАХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПОРОЖДАЕМЫХ СТАЦИОНАРНЫМИ ГАУССОВСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 21 I 1958)

Пусть $x(t, \omega) = \int e^{i\lambda t} \Phi(d\lambda, \omega)$ — вещественный стационарный (в узком смысле) процесс, $F(d\lambda) = M(|\Phi(d\lambda, \omega)|^2)$ — его спектральная мера; сдвиг $S_\tau x(t, \omega) = x(t + \tau, \omega)$ сохраняет меру в пространстве траекторий процесса и поэтому определяет динамическую систему, которой соответствует группа унитарных операторов U^τ в гильбертовом пространстве H вещественных функционалов от траекторий процесса.

Спектр U^τ описывается максимальным спектральным типом ρ и функцией крайности $\nu(\lambda)$. (Меру и ее спектральный тип мы будем всюду обозначать одной буквой.) Если $\nu(\lambda) \equiv 1$, то спектр называется простым; мы скажем, что спектр имеет простую компоненту, если существует множество A такое, что $\rho(A) > 0$, $\nu(\lambda) = 1$ при $\lambda \in A$.

В случае дискретной меры $F(d\lambda)$ структура спектра U^τ изучена полностью. Целью настоящей заметки является частичное решение задачи, предложенной А. Н. Колмогоровым на семинаре по динамическим системам, — исследовать случай гауссовского процесса с непрерывной $F(d\lambda)$ *, имеющей носитель без соотношений, а также более общий случай непрерывной меры, носитель которой имеет измеримый базис (см. п. 3).

Мы будем опираться на следующую теорему Ито, доказанную им для процессов с непрерывной мерой $F(d\lambda)$.

Теорема. $H = \bigoplus_{\mathbf{0}}^{\infty} H_k$, где H_k — инвариантное относительно U^τ подпространство, изоморфное пространству \tilde{L}_k^2 комплексных функций $f(\lambda_1, \dots, \lambda_k)$, интегрируемых с квадратом по мере $F(d\lambda_1) \dots F(d\lambda_k)$, симметричных относительно перестановок $\lambda_1, \dots, \lambda_k$ и таких, что **

$$f(\lambda_1, \dots, \lambda_k) = \overline{f(-\lambda_1, \dots, -\lambda_k)}.$$

Образом U^τ в \tilde{L}_k^2 служит V_k^τ , где

$$V_k^\tau f(\lambda_1, \dots, \lambda_k) = e^{i(\lambda_1 + \dots + \lambda_k)\tau} f(\lambda_1, \dots, \lambda_k).$$

С помощью этой теоремы удастся построить следующие примеры.

п. 1. Процесс с простым непрерывным спектром ***.
Пусть X — совершенное множество на числовой прямой, симметричное

* Всяду в дальнейшем мы будем писать «процесс», подразумевая под этим стационарный гауссовский процесс.

** Это условие вызвано вещественностью процесса. Формулировка и доказательство самого Ито относятся к комплексному случаю, но могут быть легко изменены для вещественного процесса.

*** В известных до сих пор примерах спектр счетнократен (т. е. $\nu(\lambda) = \aleph_0$ (см. (3)).

относительно нуля и такое, что между его положительными элементами нет рациональных соотношений ⁽²⁾; $F_0(d\lambda)$ — непрерывная конечная мера, симметричная относительно нуля, носителем которой является X (функцию распределения такой меры можно построить по образцу «канторовской лестницы»). Тогда процесс со спектральной мерой $F(d\lambda) = F_0(d\lambda)$ имеет простой спектр, его максимальным спектральным типом будет, как это

доказано в ⁽³⁾, $\rho = \sum_{i=1}^{\infty} F_0^i$, где $F_0^i = F_0 * \dots * F_0$ — i -кратная композиция меры F_0 , циклический вектор в H может быть разложен в ряд по стохастическим интегралам Ито всех порядков.

Доказательство этого вытекает из следующих фактов: во-первых, меры F_0^i сингулярны между собой (см. лемму 1); во-вторых, всякую функцию из \tilde{L}_h^2 можно заменить на эквивалентную ей функцию от суммы $\lambda_1 + \dots + \lambda_h$. Это последнее можно сделать в силу того, что множество $\underbrace{X \otimes \dots \otimes X}_k$ в k -мерном евклидовом пространстве проектируется на ось $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_h$ однозначно с точностью до перестановок координат, за исключением множества F_0^h -меры ноль на этой оси.

п. 2. Процесс с неоднородным спектром. Положим теперь $F(d\lambda) = F_0(d\lambda) + F_0^2(d\lambda)$. Соответствующий гауссовский процесс будет иметь тот же максимальный тип ρ и

$$\nu(\lambda) = \sum_{h=\left[\frac{n+1}{2}\right]}^n \frac{n!}{2^{n-h} (n-k)! (2k-n)!} \quad \text{при } \lambda \in X^n \setminus \sum_1^{n-1} X^h,$$

где X^i обозначает совокупность точек $\lambda = \lambda_1 + \dots + \lambda_i$, $\lambda_r \in X$. Аналогичную, но более громоздкую формулу удастся получить для $F = \sum_{i=1}^{\infty} F_0^{p_i}$.

Легко строятся примеры: 1) с $\nu(\lambda)$, принимающей только значения 1 и \aleph_0 ; 2) процесс, у которого $\nu(\lambda) \equiv 1$, но между точками носителя меры $F(d\lambda)$ имеются рациональные соотношения.

п. 3. Мы скажем, что мера F имеет измеримый базис, если существует множество X , между положительными элементами которого нет рациональных соотношений, измеримое вместе со всеми X^i , $i \geq 1$, и такое, что

$$F(\Lambda) = F\left(\Lambda \cap \bigcup_1^{\infty} X^h\right)$$

для любого измеримого Λ . Множество X называется базисом меры F .

Порядком меры F относительно базиса X будем называть наибольшее k такое, что $F(X^i - h) = 0$ при $i < k$ и всех h ($X^i - h$ означает сдвинутое на h множество X^i). Если мера дискретна, то ее порядок положим равным 0.

Теорема 1. Если спектральная мера процесса $x(t, \omega)$ непрерывна и имеет конечный порядок, то спектр динамической системы, определяемой этим процессом, содержит простую компоненту.

При доказательстве теоремы 1 используются следующие леммы, представляющие и самостоятельный интерес.

Лемма 1. Пусть G_1, \dots, G_s — конечные меры с порядками k_1, \dots, k_s относительно базиса X . Тогда порядок $G = G_1 * \dots * G_s$ равен $k_1 + \dots + k_s$.

Лемма 2*. Если спектральная мера F процесса $x(t, \omega)$ подчинена

* Независимо от автора этот результат был получен Ю. Розановым.

$\sum_2^\infty F^i$, то $\nu(\lambda) \equiv \aleph_0$; если мера F содержит компоненту, сингулярную относительно $\sum_2^\infty F^i$, то спектр содержит простую компоненту.

Для доказательства теоремы 1 обозначим через k порядок F и заметим, что, в силу леммы 1, порядок $\sum_2^\infty F^i = 2k > k$, так как $k \geq 1$ в силу непрерывности F . Следовательно, $\sum_2^\infty F^i$ содержит сингулярную относительно $\sum_2^\infty F^i$ компоненту, и мы можем применить лемму 2.

Следствие. Непрерывная мера с измеримым базисом всегда имеет конечный порядок; отсюда следует наличие простой компоненты в спектре соответствующего процесса.

Теорема 2. Функция кратности $\nu(\lambda)$ спектра динамической системы процесса с непрерывной $F(d\lambda)$ либо тождественно равна 1, либо неограниченно возрастает.

Действительно, если $\nu(\lambda) > 1$ на множестве положительной меры $\rho = \sum_1^\infty F^i$, то можно найти два элемента φ_1 и φ_2 , лежащих в H_{k_1} и H_{k_2} соответственно (причем, быть может, $k_1 = k_2$), так что подпространства, натянутые на $U^{\tau}\varphi_1$ и на $U^{\tau}\varphi_2$, ортогональны, а U^{τ} имеет в них один и тот же спектральный тип ρ_0 ; в силу теоремы Ито, φ_1 и φ_2 соответствуют функции $f_1(\lambda_1, \dots, \lambda_{k_1})$ и $f_2(\lambda_1, \dots, \lambda_{k_2})$ в $\tilde{L}_{k_1}^2$ и $\tilde{L}_{k_2}^2$. Тогда все $f_{p,q} = f_1(\lambda_1^{(1)}, \dots, \lambda_{k_1}^{(1)}) \dots f_1(\lambda_1^{(p)}, \dots, \lambda_{k_1}^{(p)}) f_2(\lambda_1^{(p+1)}, \dots, \lambda_{k_2}^{(p+1)}) \dots f_2(\lambda_1^{(p+q)}, \dots, \lambda_{k_2}^{(p+q)})$ при разных p, q таких, что $p+q=s$, $p \geq 0$, $q \geq 0$, порождают ортогональные инвариантные подпространства со спектральным типом ρ_0^s , и, следовательно, $\nu(\lambda) \geq s+1$ на некотором множестве положительной меры.

В заключение я благодарю А. Н. Колмогорова за советы и указания при выполнении настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Itô, Japan. J. Math., **22**, 63 (1952). ² J. Neymann, Math. Ann., **99**, № 1, 134 (1928). ³ С. В. Фомин, Укр. матем. журн., **2**, 2, 25 (1950).

И. Ц. ГОХБЕРГ и М. Г. КРЕЙН

ОБ УСТОЙЧИВОЙ СИСТЕМЕ ЧАСТНЫХ ИНДЕКСОВ ЗАДАЧИ ГИЛЬБЕРТА ДЛЯ НЕСКОЛЬКИХ НЕИЗВЕСТНЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 3 XII 1957)

1. Пусть Γ — контур, состоящий из конечного числа простых гладких замкнутых направленных кривых с непрерывной кривизной, ограничивающих слева на комплексной плоскости связную конечную область D_+ . Ее дополнение обозначается через D_- . Через H будем обозначать множество всех функций, определенных на Γ и удовлетворяющих условию Гельдера. Через $H_{(n \times 1)}$ (соответственно $H_{(n \times n)}$) будем обозначать множество всех n -мерных вектор-функций ($n \times n$ -матрицы функций) с координатами (элементами) из H . Линейное множество $H_{(n \times n)}$ мы будем рассматривать как неполное линейное нормированное пространство с определением нормы

$$\|A\| = n \max |a_{jk}(t)| \quad (A(t) = \|a_{jk}(t)\|_1^2 \in H_{(n \times n)}),$$

где максимум берется по всем $t \in \Gamma$ и $j, k = 1, 2, \dots, n$.

Пусть $A(t) \in H_{(n \times n)}$ — некоторая неособенная матрица-функция, а $\kappa_1(A) \geq \kappa_2(A) \geq \dots \geq \kappa_n(A)$ — частные индексы соответствующей задачи Гильберта ^(1, 2)

$$\Phi_+(t) = A(t) \Phi_-(t). \quad (1)$$

Систему частных индексов $\kappa_j(A)$ ($j = 1, 2, \dots, n$) будем называть устойчивой, если матрице $A(t) \in H_{(n \times n)}$ можно сопоставить такое $\delta > 0$, что у всякой матрицы $B(t) \in H_{(n \times n)}$ из δ -окрестности матрицы $A(t)$: $\|B - A\| < \delta$, будут те же индексы, что и у $A(t)$: $\kappa_j(B) = \kappa_j(A)$ ($j = 1, 2, \dots, n$). Это определение оправдывается следующей теоремой.

Теорема 1*. Пусть неособенная матрица $A(t) \in H_{(n \times n)}$ и $\kappa = \kappa(A) = \frac{1}{2\pi} [\arg \det A(t)]_\Gamma$. Система частных индексов матрицы $A(t)$ устойчива в том и только том случае, когда

$$\kappa_1(A) = \dots = \kappa_r(A) = q + 1; \quad \kappa_{r+1}(A) = \dots = \kappa_n(A) = q, \quad (2)$$

где целые числа q, r определяются из соотношения $\kappa = qn + r$, $0 \leq r < n$.

Необходимость сформулированного предложения легко доказывается повторением рассуждений, приведенных при доказательстве теоремы 10.2 статьи авторов ⁽³⁾.

Из тех же рассуждений вытекает, между прочим, что в любой окрестности произвольной неособенной матрицы-функции $A(t) \in H_{(n \times n)}$ всегда найдутся матрицы $B(t) \in H_{(n \times n)}$ с устойчивой системой индексов.

Достаточность условия теоремы 1 непосредственно вытекает из следующих более общих предложений.

* После того как настоящая заметка была представлена, авторы узнали о работе Г. Ф. Манджavidзе ⁽⁷⁾, в которой доказывается устойчивость системы частных индексов при любой ее арифметической структуре; этот результат работы ⁽⁷⁾ ошибочен.

2. Теорема 2. Пусть неособенная матрица-функция $A(t) \in H_{(n \times n)}$. Тогда найдется такое число $\delta (> 0)$, что любая матрица-функция $B(t) (\in H_{(n \times n)})$ из δ -окрестности A : $\|B - A\| < \delta$ будет неособенной и при всяком целом p будут выполняться неравенства

$$\sum_{\kappa_j(A) > p} (\kappa_j(A) - p) \geq \sum_{\kappa_j(B) > p} (\kappa_j(B) - p). \quad (3)$$

Доказательству теоремы предположим некоторые замечания.

Естественным образом на контуре Γ определяется гильбертово пространство $L_{(n \times 1)}^{(2)}$ n -мерных вектор-функций, координаты которых имеют суммируемый квадрат на Γ . Для любого $\varphi \in L_{(n \times 1)}^{(2)}$ имеет смысл сингулярный интеграл

$$S\varphi = \frac{1}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\varphi(\tau)}{\tau - t} d\tau, \quad (4)$$

задающий некоторый линейный ограниченный оператор S в пространстве $L_{(n \times 1)}^{(2)}$ (4).

Всякое обращающееся в нуль на бесконечности решение задачи Гильберта (1) порождает решение $\varphi(t) = \Phi_+(t) - \Phi_-(t) \in H_{(n \times 1)}$ однородного сингулярного интегрального уравнения

$$(I + A(t))\varphi(t) + (I - A(t))S\varphi(t) = 0, \quad (5)$$

при этом

$$\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\varphi(t)}{t - z} dt. \quad (6)$$

Обратно, всякому решению $\varphi \in H_{(n \times 1)}$ уравнения (5) по формуле (6) соответствует решение задачи Гильберта (1), обращающееся в нуль на бесконечности.

Без особого труда доказывается, что если неособенная матрица-функция $A(t) \in H_{(n \times n)}$, то все решения уравнения (5) принадлежат множеству $H_{(n \times 1)}$.

Доказательство теоремы 2. Обозначим через U оператор, стоящий в левой части равенства (5). Заметим, что размерность $\alpha(u)$ подпространства $\mathfrak{Z}(u)$ всех нулей оператора U равна всегда сумме положительных индексов $\kappa_j(A)$ задачи Гильберта (1), что легко следует из общего вида решений этой задачи (1, § 127). Сумма абсолютных величин всех отрицательных индексов задачи (1) дает размерность ортогонального дополнения к множеству значений оператора U .

Положим $A_1(t) = (t - c)^{-p} A(t)$, где c — внутренняя точка из D_+ и p — некоторое целое число, удовлетворяющее неравенствам

$$\kappa_n(A) \leq p \leq \kappa_1(A). \quad (7)$$

Очевидно,

$$\kappa_j(A_1) = \kappa_j(A) - p \quad (j = 1, 2, \dots, n).$$

Введем в рассмотрение действующий в $L_{(n \times 1)}^{(2)}$ оператор U_1 :

$$U_1\varphi = (I + A_1(t))\varphi(t) + (I - A_1(t))S\varphi(t).$$

Тогда

$$\alpha(U_1) = \sum_{\kappa_j(A) > p} (\kappa_j(A) - p), \quad \beta(U_1) = - \sum_{\kappa_j(A) < p} (\kappa_j(A) - p).$$

В силу общей теоремы из (5) (см. также теоремы 2.4 в (6)) найдется такое число $\rho_p > 0$, что для любого линейного оператора V_1 , действующего

в $L_{(n \times 1)}^{(2)}$ и такого, что

$$\|U_1 - V_1\| < \rho_p, \quad (8)$$

будем иметь

$$\alpha(V_1) \leq \alpha(U_1). \quad (9)$$

Обозначим через $\delta (> 0)$ число, меньшее всех величин

$$\rho_p (1 + \|S\|)^{-1} \min_{t \in \Gamma} |t - c|^p$$

и такое, что любая матрица-функция из δ -окрестности $A(t)$ будет неособенной. Покажем, что это δ удовлетворяет требованиям теоремы.

Пусть для $B(t) \in H_{(n \times n)}$ выполняется условие $\|A - B\| < \delta$. Тогда для любого целого p из интервала (7) матрица-функция $B_1(t) = (t - c)^{-p} B(t)$ будет неособенной и для нее будет:

$$\|A_1 - B_1\| < \rho_p (1 + \|S\|)^{-1} \quad (\kappa_n(A) \leq \rho \leq \kappa_1(A)).$$

Рассмотрим оператор V_1 , действующий в пространстве $L_{(n \times 1)}^{(2)}$ согласно равенству

$$V_1 \varphi = (I + B_1(t)) \varphi(t) + (I - B_1(t)) S \varphi(t).$$

Так как

$$\|U_1 - V_1\| < \|A_1 - B_1\| (1 + \|S\|),$$

то оператор V_1 удовлетворяет условию (8). Стало быть, для оператора V_1 выполняются соотношения (9), эквивалентные соотношениям (3). Таким образом, неравенства (3) будут иметь место для всех целых чисел p из интервала (7). В частности, при $p = \kappa_1(A)$ и $p = \kappa_n(A)$ эти неравенства дают

$$\kappa_1(A) \geq \kappa_1(B), \quad \kappa_n(A) \leq \kappa_n(B). \quad (10)$$

Так как δ -окрестность матрицы-функции $A(t)$ состоит из неособенных матриц-функций, то для любой матрицы-функции $B(t)$ из этой окрестности $\kappa(B) = \kappa(A)$ и, следовательно:

$$\sum_{j=1}^n \kappa_j(B) = \sum_{j=1}^n \kappa_j(A). \quad (11)$$

Отсюда и из (10) следует, что при любом целом p , лежащем вне интервала $(\kappa_n(A), \kappa_1(A))$, в соотношении (3) будет иметь место знак равенства. Теорема доказана.

3. Обозначим через \mathfrak{S}_n совокупность всевозможных упорядоченных систем $\{\kappa_j\}_1^n$ целых чисел $\kappa_1 \geq \kappa_2 \geq \dots \geq \kappa_n$. Пусть $\{\kappa_j\}_1^n$ и $\{\kappa'_j\}_1^n$ — две системы из \mathfrak{S}_n ; условимся говорить, что вторая система получается из первой при помощи элементарной операции, если при некоторых целых p и q ($1 \leq p < q \leq n$):

$$\kappa'_p = \kappa_p - 1, \quad \kappa'_q = \kappa_q + 1, \quad \kappa'_j = \kappa_j \text{ при } j \neq p, q.$$

Условимся, далее, писать $\{\kappa_j\}_1^n > \{\kappa'_j\}_1^n$, если система $\{\kappa'_j\}$ либо совпадает с системой $\{\kappa_j\}$, либо получается из нее путем последовательного применения ряда элементарных операций. Если система $\{\kappa_j\}_1^n \in \mathfrak{S}_n$, то ее усреднением назовем систему $\{\hat{\kappa}_j\}_1^n$, определяемую равенствами

$$\hat{\kappa}_1 = \hat{\kappa}_2 = \dots = \hat{\kappa}_r = q + 1, \quad \hat{\kappa}_{r+1} = \hat{\kappa}_{r+2} = \dots = \hat{\kappa}_n = q,$$

где целые числа q и r определяются из соотношений

$$\sum_1^n x_j = qn + r, \quad 0 \leq r < n.$$

Легко видеть, что всегда

$$\sum_1^n x_j = \sum_1^n \hat{x}_j, \quad \{x_j\}_1^n > \{\hat{x}_j\}_1^n.$$

Можно показать, что при выполнении равенства (11) совокупность всех соотношений (3) эквивалентна тому, что

$$\{x_j(A)\}_1^n > \{x_j(B)\}_1^n \quad (> \{\hat{x}_j(A)\}_1^n).$$

Оказывается, что, как бы ни была выбрана система чисел $\{x'_j\}_1^n$, удовлетворяющая условию

$$\{x_j(A)\}_1^n > \{x'_j\}_1^n,$$

в любой δ -окрестности неособенной матрицы-функции $A(t) \in H_{(n \times n)}$ найдется неособенная матрица-функция $B(t) \in H_{(n \times n)}$ такая, что

$$x_j(B) = x'_j \quad (j = 1, 2, \dots, n).$$

Бельский государственный педагогический институт

Одесский инженерно-строительный институт

Поступило

29 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М.—Л., 1946.
² Н. П. Векуа, Системы сингулярных интегральных уравнений, М.—Л., 1950.
³ И. Ц. Гохберг, М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, **13**, в. 2 (1958). ⁴ С. Г. Михлин, Усп. матем. наук, **3**, в. 3 (1948). ⁵ М. Г. Крейн, М. А. Красносельский, Матем. сборн., **30** (72), 1 (1952). ⁶ И. Ц. Гохберг, М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, **12**, в. 2 (1957). ⁷ Г. Ф. Манджavidze, Сообщ. АН ГрузССР, **14**, № 10 (1953).

В. А. ГРОБОВ

МЕТОД УСРЕДНЕНИЯ КАНОНИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ «КВАЗИЦИКЛИЧЕСКУЮ» УГЛОВУЮ КООРДИНАТУ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 2 XII 1957)

Рассмотрим динамическую систему, состояние которой определяется r переменными q_1, q_2, \dots, q_r и угловой переменной φ . Допустим, что движение рассматриваемой системы описывается канонической системой уравнений вида

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad (k = 1, 2, \dots, r) \quad (1a)$$

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}; \quad (16)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_{r+1}}, \quad \frac{dp_{r+1}}{dt} = -\mu \frac{\partial H_1}{\partial \varphi}, \quad (2)$$

где

$$H = H_0(q_1, \dots, q_r, p_1, \dots, p_r, p_{r+1}) +$$

$$+ \mu H_1(q_1, \dots, q_r, \varphi, p_1, \dots, p_{r+1}) + \mu^2 \dots; \quad (3)$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^r a_{ik} q_i q_k + \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^{r+1} b_{ik} q_i p_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{r+1} c_k p_k^2; \quad (4)$$

μ — малый параметр.

Системы такого типа встречаются в динамике роторов турбомашин, причем невозмущенный гамильтониан H_0 легко приводится к виду (4) соответствующим выбором обобщенных координат.

В уравнениях (2) производная импульсной координаты p_{r+1} , соответствующей угловой переменной φ , пропорциональна малому параметру, поэтому она, согласно теории возмущений Н. Н. Боголюбова (1), является медленно меняющейся функцией времени, а угловая переменная может быть названа «квазициклической» (т. е. почти циклической). Из физических соображений следует, что координаты q_1, q_2, \dots, q_r являются периодическими функциями угла вращения φ с периодом 2π .

Следуя идее асимптотических методов Н. М. Крылова и Н. Н. Боголюбова (2), полагаем для системы (1) в первом приближении

$$q_k^{(1)} = a_k \cos(\varphi + \psi_k), \quad (5)$$

где a_k и ψ_k рассматриваются как медленно меняющиеся функции времени, которые в течение одного периода можно считать постоянными, в результате чего имеем

$$\dot{q}_k = -a_k \dot{\varphi} \sin(\varphi + \psi_k). \quad (6)$$

Разрешая уравнение (1а) относительно импульсных координат p_1, p_2, \dots, p_r , получим

$$p_k = -\frac{1}{c_k} a_k \dot{\varphi} \sin(\varphi + \psi_k) - \frac{1}{c_k} \sum_{i=1}^r b_{ik} a_i \cos(\varphi + \psi_i) - \frac{\mu}{c_k} \left(\frac{\partial H_1}{\partial p_k} \right)^{(1)}. \quad (7)$$

Рассматривая выражения (5) и (7) как формулы преобразования переменных и дифференцируя их с учетом зависимости a_k и ψ_k от времени, получим

$$\begin{aligned} \frac{da_k}{dt} \cos \theta_k - a_k \frac{d\psi_k}{dt} \sin \theta_k &= 0, \\ \frac{da_k}{dt} \sin \theta_k + a_k \frac{d\psi_k}{dt} \cos \theta_k &= \\ = \frac{c_k}{\dot{\varphi}} \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \right)^{(1)} - \frac{a_k \ddot{\varphi}}{\dot{\varphi}} \sin \theta_k - \frac{\mu}{\dot{\varphi}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H_1}{\partial p_k} \right)^{(1)} - a_k \dot{\varphi} \cos \theta_k - \\ - \frac{1}{\dot{\varphi}} \sum_{i=1}^r \left(\frac{db_{ik}}{dt} a_i \cos \theta_i - b_{ik} a_i \dot{\varphi} \sin \theta_i \right) &= \\ = F_k(a_1, \dots, a_r, \varphi + \psi_1, \dots, \varphi + \psi_r), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\theta_k = \varphi + \psi_k$. В выражения производных $\partial H / \partial q_k$ и $\partial H_1 / \partial p_k$ в уравнениях (9) должны быть подставлены вместо q_k и p_k их значения согласно формулам (5) и (7).

Умножая уравнение (8) поочередно на $\cos \theta_k$ и $\sin \theta_k$, а уравнение (9), соответственно, на $\sin \theta_k$ и $\cos \theta_k$, получим в результате сложения и вычитания их систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{da_k}{dt} &= F_k(a_1, a_2, \dots, a_r, \varphi + \psi_1, \dots, \varphi + \psi_r) \sin \theta_k, \\ \frac{d\psi_k}{dt} &= \frac{1}{a_k} F_k(a_1, a_2, \dots, a_r, \varphi + \psi_1, \dots, \varphi + \psi_r) \cos \theta_k. \end{aligned} \quad (10)$$

Для того чтобы исключить «квазициклическую» переменную из правых частей уравнений (10), усредним их по $\varphi + \psi_k$ за время, равное одному периоду; получим

$$\begin{aligned} \frac{da_k}{dt} &= -\frac{a_k \ddot{\varphi}}{2\dot{\varphi}} - \frac{1}{2\dot{\varphi}} \sum_{i=1}^r \left[\frac{db_{ik}}{dt} a_i \sin(\psi_i - \psi_k) - b_{ik} a_i \dot{\varphi} \cos(\psi_i - \psi_k) \right] + \\ + \frac{1}{2\pi\dot{\varphi}} \int_0^{2\pi} \left[c_k \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \right)^{(1)} - \mu \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H_1}{\partial p_k} \right)^{(1)} \right] \sin \theta_k d\theta_k &= \Phi_k(a_1, \dots, a_r, \psi_1, \dots, \psi_r), \\ \frac{d\psi_k}{dt} &= -\frac{\dot{\varphi}}{2} - \frac{1}{2\dot{\varphi}a_k} \sum_{i=1}^r \left[\frac{db_{ik}}{dt} a_i \cos(\psi_i - \psi_k) - b_{ik} a_i \dot{\varphi} \sin(\psi_i - \psi_k) \right] + \\ + \frac{1}{2\pi\dot{\varphi}a_k} \int_0^{2\pi} \left[c_k \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \right)^{(1)} - \mu \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H_1}{\partial p_k} \right)^{(1)} \right] \cos \theta_k d\theta_k &= \Psi_k(a_1, \dots, a_r, \psi_1, \dots, \psi_r). \end{aligned} \quad (11)$$

Приравнявая нулю правые части уравнений (11) и усредняя уравнения (2) для «квазициклической» координаты, получим уравнения для определения

параметров стационарного движения:

$$\begin{aligned}\Phi_k(a_1, \dots, a_r, \psi_1, \dots, \psi_r) &= 0, \\ \Psi(a_1, \dots, a_r, \psi_1, \dots, \psi_r) &= 0;\end{aligned}\tag{12}$$

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} = \frac{\mu}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left[-c_k \left(\frac{\partial H_1}{\partial \varphi} \right)^{(1)} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial p_{n+1}} \right)^{(1)} \right] d\theta_k = 0.\tag{13}$$

Найдя значения a_k^0 и ψ_k^0 из уравнений (12) и (13) и выражения $\bar{q}_k^{(1)}$, $\bar{p}_k^{(1)}$, характеризующие значения обобщенных и импульсных координат при стационарном движении, исследуем его устойчивость.

Согласно теории устойчивости А. М. Ляпунова ⁽³⁾ достаточным условием устойчивости движения канонической системы будет знакоопределенность квадратичной формы

$$\begin{aligned}H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r+1} \sum_{k=1}^{r+1} \left[\left(\frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial q_i \partial q_k} \right) \xi_i \xi_k + 2 \left(\frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial q_i \partial p_k} \right) \xi_i \eta_k + \left(\frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial p_i \partial p_k} \right) \eta_i \eta_k \right] \\ (i, k = 1, 2, \dots, r+1),\end{aligned}\tag{14}$$

составленной из наименьших квадратичных членов разложения гамильтониана в ряд Тейлора по степеням возмущений ξ_i , η_i , обобщенных и импульсных координат.

Поступило
18 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, О некоторых статистических методах в математической физике, Киев, 1945. ² Н. М. Крылов, Н. Н. Боголюбов, Введение в нелинейную механику, Киев, 1937. ³ А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, 1950.

Академик А. Н. КОЛМОГОРОВ

НОВЫЙ МЕТРИЧЕСКИЙ ИНВАРИАНТ ТРАНЗИТИВНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И АВТОМОРФИЗМОВ ПРОСТРАНСТВ ЛЕБЕГА

Хорошо известно, что значительная часть метрической теории динамических систем может быть изложена как абстрактная теория «потоков» $\{S_t\}$ на «пространствах Лебега» M с мерой μ в терминах, инвариантных по отношению к «изоморфизмам по модулю нуля» (см. обзорную статью В. А. Рохлина ⁽¹⁾), к которой дальнейшее изложение примыкает в отношении определений и обозначений). Меру на M мы будем предполагать нормированной условием

$$\mu(M) = 1 \tag{1}$$

и нетривиальной (т. е. предполагать существование множества $A \subseteq M$ с $0 < \mu(A) < 1$). Известно много примеров транзитивных автоморфизмов и транзитивных потоков с так называемым «счетнократным лебеговским спектром» (для автоморфизмов см. ⁽¹⁾, § 4, для потоков (²⁻⁵)). Со спектральной точки зрения мы имеем здесь один тип автоморфизмов \mathcal{Q}_0^ω и один тип потоков \mathcal{Q}^ω . Вопрос о том, не являются ли все автоморфизмы типа \mathcal{Q}_0^ω (соответственно, потоки типа \mathcal{Q}^ω) друг другу изоморфными mod 0, оставался до сих пор открытым. Мы показываем в §§ 3—4, что ответ на этот вопрос отрицателен как в случае автоморфизмов, так и в случае потоков. Новый инвариант, позволяющий расщепить класс автоморфизмов \mathcal{Q}_0^ω и класс потоков \mathcal{Q}^ω на континуум инвариантных подклассов, есть энтропия на единицу времени. В § 1 излагаются необходимые сведения из теории информации (вводимые здесь понятия условной энтропии и условной информации и их свойства имеют, вероятно, и более широкий интерес, хотя все изложение непосредственно примыкает к определению количества информации из (?) и многочисленным работам, развивающим это определение. В § 2 дается определение характеристики h и доказывается ее инвариантность. В §§ 3—4 указываются примеры автоморфизмов и потоков с произвольными значениями h в пределах $0 < h \leq \infty$. В случае автоморфизмов дело идет о примерах давно построенных, в случае потоков построение примеров с конечным h — задача более деликатная и связанная с некоторыми любопытными вопросами теории марковских процессов.

§ 1. Свойства условной энтропии и условного количества информации. В соответствии с ⁽¹⁾, обозначаем через \mathcal{E} булевскую алгебру измеримых множеств пространства M , рассматриваемых mod 0. Пусть \mathcal{C} — замкнутая в метрике $\rho(A, B) = \mu((A - B) \cup (B - A))$ подалгебра алгебры \mathcal{E} . Она порождает определенное mod 0 разбиение $\xi_{\mathcal{C}}$ пространства M , определяемое тем условием, что $A \in \mathcal{C}$ в том и только в том случае, когда mod 0 все A может быть составлено из полных элементов разбиения $\xi_{\mathcal{C}}$. На элементах C разбиения $\xi_{\mathcal{C}}$ определяется «каноническая система мер μ_C » ⁽¹⁾. Для любого $x \in C$ будем считать

$$\mu_x(A | \mathcal{C}) = \mu_C(A \cap C). \tag{2}$$

С точки зрения теории вероятностей (где любая измеримая функция элемента $x \in M$ называется «случайной величиной») случайная величина $\mu_x(A|\mathfrak{C})$ есть «условная вероятность» события A при известном исходе «испытания» \mathfrak{C} ⁽⁶⁾, гл. I, § 7).

Для трех подалгебр \mathfrak{A} , \mathfrak{B} и \mathfrak{C} алгебры \mathfrak{S} и $c \in \xi_{\mathfrak{C}}$ положим:

$$I_C(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) = \sup \sum_{i,j} \mu_x(A_i \cap B_j) \log \frac{\mu_x(A_i \cap B_j)}{\mu_x(A_i) \mu_x(B_j)}, \quad (3)$$

где верхняя грань берется по всем конечным разложениям $M = A_1 \cup A_2 \cup \dots \cup A_n$, $M = B_1 \cup B_2 \cup \dots \cup B_n$, для которых $A_i \cap A_j = N$, $B_i \cap B_j = N$, $i \neq j$, $A_i \in \mathfrak{A}$, $B_j \in \mathfrak{B}$ (N — пустое множество). Если \mathfrak{C} есть тривиальная алгебра $\mathfrak{N} = \{N, M\}$, то (3) переходит в определение безусловной информации $I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ из приложения 7 к ⁽⁷⁾ *. Сама величина (3) интерпретируется как «количество информации в результатах испытания \mathfrak{A} относительно испытания \mathfrak{B} при известном исходе C испытания \mathfrak{C} ». Если не фиксировать $C \in \xi_{\mathfrak{C}}$, то естественно рассматривать случайную величину $I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C})$, которая при $x \in C$ равна $I_x(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) = I_C(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C})$. Далее мы будем иметь дело с ее математическим ожиданием

$$\mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) = \int_M I_x(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) \mu(dx). \quad (4)$$

Не требуют особых пояснений определения условной энтропии и средней условной энтропии $H(\mathfrak{A} | \mathfrak{C}) = I(\mathfrak{A}, \mathfrak{A} | \mathfrak{C})$, $\mathbf{M} H(\mathfrak{A}, \mathfrak{C}) = \int_M H_x(\mathfrak{A} | \mathfrak{C}) \mu(dx)$.

Отметим те свойства условного количества информации и условной энтропии, которые нам понадобятся далее. Свойства (α) и (δ) для случая безусловных количества информации и энтропии общеизвестны, свойство (ε) для безусловного количества информации составляет содержание теоремы 2 из заметки ⁽⁸⁾. Свойства (β) и (γ) доказываются без труда. По поводу свойства (β) следует лишь заметить, что аналогичное предложение для количества информации (из $\mathfrak{C} \supseteq \mathfrak{C}'$ вытекает: $I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) \leq I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}')$) было бы уже ошибочным. С этим связано то обстоятельство, что в свойстве (ζ) стоит нижний предел и знак \geq : соответствующий предел может не существовать, а нижний предел может в некоторых случаях оказаться больше $\mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C})$.

(α) $I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) \leq H(\mathfrak{A} | \mathfrak{C})$, равенство заведомо достигается при $\mathfrak{B} \supseteq \mathfrak{A}$.

(β) Если $\mathfrak{C} \supseteq \mathfrak{C}'$, то $H(\mathfrak{A} | \mathfrak{C}) \leq H(\mathfrak{A} | \mathfrak{C}')$, mod 0.

(γ) Если $\mathfrak{B} \supseteq \mathfrak{B}'$, то $\mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) = \mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}' | \mathfrak{C}) + \mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C} \vee \mathfrak{B}')$, где $\mathfrak{C} \vee \mathfrak{B}'$ — минимальная замкнутая алгебра, содержащая \mathfrak{C} и \mathfrak{B}' .

(δ) Если $\mathfrak{B} \supseteq \mathfrak{B}'$, то $\mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) \geq \mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}' | \mathfrak{C})$.

(ε) Если $\mathfrak{A}_1 \subseteq \dots \subseteq \mathfrak{A}_n \subseteq \dots$, $\bigcup_n \mathfrak{A}_n = \mathfrak{A}$, то $\lim_n \mathbf{M} I(\mathfrak{A}_n, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}) = \mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C})$.

(ζ) Если $\mathfrak{C}_1 \supseteq \mathfrak{C}_2 \supseteq \dots \supseteq \mathfrak{C}_n \supseteq \dots$, $\bigcap_n \mathfrak{C}_n = \mathfrak{C}$, то $\lim_{n \rightarrow \infty} \inf_n \mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C}_n) \geq \mathbf{M} I(\mathfrak{A}, \mathfrak{B} | \mathfrak{C})$.

§ 2. Определение инварианта h . Будем говорить, что поток $\{S_t\}$ квазирегулярен (имеет тип \mathfrak{K}), если ** существует замкнутая подалгебра \mathfrak{S}_0 алгебры \mathfrak{S} , сдвиги которой $\mathfrak{S}_t = S_t \mathfrak{S}_0$ обладают следующими свойствами: (I) $\mathfrak{S}_t \subseteq \mathfrak{S}_{t'}$, если $t \leq t'$. (II) $\bigcup_t \mathfrak{S}_t = \mathfrak{S}$. (III) $\bigcap_t \mathfrak{S}_t = \mathfrak{K}$.

* Авторы заметки ⁽⁸⁾ не обратили своевременно внимания на приложение 7 к ⁽⁷⁾, не включенное в русский перевод ⁽⁹⁾. Заметка ⁽⁸⁾ должна была бы начинаться со ссылки на это приложение к ⁽⁷⁾.

** Это условие значительно слабее, чем условия «регулярности», обычно употребляемые в теории случайных процессов. См. об этом в конце § 4.

При интерпретации потока как стационарного случайного процесса \mathcal{E}_t может рассматриваться как алгебра событий, «зависящих лишь от течения процесса до момента времени t ». Легко доказывается, что потоки типа \mathfrak{K} транзитивны, а из результатов Плеснера ^(10, 11) можно вывести, что они имеют однородный лебеговский спектр. Если кратность спектра равна ν ($\nu = 1, 2, \dots, \omega$), то отнесем поток к типу \mathfrak{K}^ν . Очевидно, что $\mathfrak{K}^\nu \subseteq \mathfrak{L}^\nu$, где \mathfrak{L}^ν — класс потоков с лебеговским спектром однородной кратности ν . Возможно, впрочем, что все \mathfrak{L}^ν (и, следовательно, \mathfrak{K}^ν), кроме $\mathfrak{L}^\omega(\mathfrak{K}^\omega)$, пусты и что $\mathfrak{K}^\omega = \mathfrak{L}^\omega$.

Теорема 1. Если для потока $\{S_t\}$ существует \mathcal{E}_0 , удовлетворяющее условиям (I) — (III), то при $\Delta > 0$ $MH(\mathcal{E}_{t+\Delta} | \mathcal{E}_t) = h\Delta$, где h — константа, лежащая в пределах $0 < h \leq \infty$.

Теорема 2. Константа h для данного потока $\{S_t\}$ не зависит от выбора \mathcal{E}_0 , удовлетворяющего условиям (I) — (III).

Наметим здесь доказательство теоремы 2. Пусть двум \mathcal{E}_0 и \mathcal{E}'_0 соответствуют $h < \infty$ и h' . В силу теоремы 1 и лемм (α) и (ε) для любого $\varepsilon > 0$ можно найти такое k , что

$$h = MH(\mathcal{E}_{t+1} | \mathcal{E}_t) = MI(\mathcal{E}_{t+1}, \mathcal{E} | \mathcal{E}_t) \leq MI(\mathcal{E}_{t+1}, \mathcal{E}'_{t+k} | \mathcal{E}_t) + \varepsilon. \quad (5)$$

Из (5), в силу леммы (ζ), вытекает существование такого m , что

$$h \leq MI(\mathcal{E}_{t+1}, \mathcal{E}'_{t+k} | \mathcal{E}_t \vee \mathcal{E}'_s) + 2\varepsilon \quad \text{при } t - s \geq m. \quad (6)$$

Из (6) и лемм (δ), (γ), (α), (β) (применять в указанном порядке!):

$$nh \leq \sum_{t=0}^{n-1} MI(\mathcal{E}_{t+1}, \mathcal{E}'_{t+k} | \mathcal{E}_t \vee \mathcal{E}'_{-m}) + 2n\varepsilon \leq \quad (δ)$$

$$\leq \sum_{t=0}^{n-1} MI(\mathcal{E}_{t+1}, \mathcal{E}'_{n+k} | \mathcal{E}_t \vee \mathcal{E}'_{-m}) + 2n\varepsilon = \quad (γ)$$

$$= MI(\mathcal{E}_n, \mathcal{E}'_{n+k} | \mathcal{E}_0 \vee \mathcal{E}'_{-m}) + 2n\varepsilon \leq \quad (α)$$

$$\leq MH(\mathcal{E}'_{n+k} | \mathcal{E}_0 \vee \mathcal{E}'_{-m}) + 2\varepsilon n \leq \quad (β)$$

$$\leq MH(\mathcal{E}'_{n+k} | \mathcal{E}'_{-m}) + 2n\varepsilon = \\ = (n + k + m)h' + 2n\varepsilon, \\ h \leq \frac{n + k + m}{n}h' + 2\varepsilon. \quad (7)$$

Так как $\varepsilon > 0$ и n произвольны (причем n выбирается после фиксирования k и m), то из (7) вытекает неравенство $h \leq h'$. Это неравенство вполне аналогично доказывается и в случае $h = \infty$. Аналогично доказывается обратное неравенство $h' \leq h$, чем и заканчивается доказательство теоремы 2.

§ 3. Инварианты автоморфизмов. Если в § 2 считать, что t принимает только целые значения, то $\{S_t\}$ однозначно определяется автоморфизмом $T = S_1$. В силу теорем 1 и 2 существует инвариант $0 < h(T) \leq \infty$.

Легко доказывается, что любой автоморфизм типа \mathfrak{K}_0 (индекс стоит для отличия от случая потоков с непрерывным временем) имеет счетнократный лебеговский спектр, т. е. из классов \mathfrak{K}_0^ν не пуст только класс $\mathfrak{K}_0^\omega \subseteq \mathfrak{L}_0^\omega$. Он распадается по значениям $h(T)$ на классы $\mathfrak{K}_0^\omega(h)$.

Теорема 3. Для любого h , $0 < h \leq \infty$, существует автоморфизм, принадлежащий $\mathfrak{K}_0^\omega(h)$.

Соответствующие примеры хорошо известны и получаются, например,

из схемы независимых случайных испытаний $\mathfrak{L}_{-1}, \mathfrak{L}_0, \mathfrak{L}_1, \dots, \mathfrak{L}_t, \dots$ с распределением вероятностей исхода ξ_t испытания \mathfrak{L}_t

$$\mathbf{P} \{ \xi_t = a_i \} = p_i, \quad - \sum_{i=1}^{\infty} p_i \log p_i = h. \quad (8)$$

Пространство M составляется из последовательностей $x = (\dots, x_{-1}, x_0, x_1, \dots, x_t, \dots)$, $x_t = a_1, a_2, \dots$, а сдвиг $Tx = x'$ определяется формулой $x'_t = x_{t-1}$. Мера μ на M определяется как прямое произведение вероятностных мер (8).

§ 4. Инварианты потоков.

Теорема 4. Для любого h , $0 < h < \infty$, существует поток класса $\mathfrak{R}^\omega(h)$, т. е. поток со счетнократным лебеговским спектром и заданным значением константы h .

По аналогии с § 3 естественно возникает идея — воспользоваться для доказательства теоремы 4 вместо схемы дискретных независимых испытаний схемой «процессов с независимыми приращениями», или обобщенных процессов «с независимыми значениями» (^{12, 13}). Однако этот путь приводит лишь к потокам класса $\mathfrak{R}^\omega(\infty)$ (⁵). Для получения конечных значений h приходится воспользоваться более искусственным построением. В этой заметке возможно только дать описание одного из таких построений.

Определим взаимно независимые случайные величины ξ_n , соответствующие всем целым n , распределениями их значений: $\mathbf{P}(\xi_0 = k) = 3/4^k$, $k = 1, 2, \dots$, а при $n \neq 0$ $\mathbf{P}\{\xi_n = k\} = 1/2^k$, $k = 1, 2, \dots$. Точку τ_0 на оси t расположим в случае $\xi_0 = k$ с равномерным распределением вероятностей на отрезке $-u/2^k \leq \tau_0 \leq 0$, а точки τ_n при $n \neq 0$ определим из соотношения $\tau_{n+1} = \tau_n + u/2^{\xi_n}$.

Положим $\varphi(t) = \xi_n$ при $\tau_n \leq t < \tau_{n+1}$. Легко проверить, что распределение случайной функции $\varphi(t)$ инвариантно по отношению к сдвигам $S_t \varphi(t_0) = \varphi(t_0 - t)$. Легко подсчитать, что $h\{S_t\} = 6/u$ (на единицу времени падает в среднем $3/u$ точек τ_n , а на каждое ξ_n приходится энтропия

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{2^k} = 2).$$

Можно получить более наглядное представление о нашем случайном процессе, если включить в описание его состояния $\omega(t)$ в момент времени t , кроме величины $\varphi(t)$, еще значение $\delta(t) = t - \tau^*(t)$ разности между t и ближайшей слева от t точки τ_n . При таком способе описания наш процесс оказывается стационарным марковским процессом. Он заслуживает лишь название «квазирегулярного», так как, хотя соответствующая ему динамическая система транзитивна, значение разности $f(\omega(t), t) = \tau^*(t) = t - \delta(t)$ определяется с точностью до двоично рационального слагаемого поведением реализации процесса в сколь угодно далеком прошлом.

Поступило
21 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Рохлин, Усп. матем. наук, 4, 2 (30) (1949). ² И. М. Гельфанд, С. В. Фомин, Усп. матем. наук, 7, 1 (47) (1952). ³ С. В. Фомин, Укр. матем. журн., 2, № 2, (1950). ⁴ К. Итô, Japan J. Math., 22, 63 (1952). ⁵ К. Итô, Trans. Am. Math. Soc., 81, 253 (1956). ⁶ Дж. л. Дуб, Вероятностные процессы, ИЛ, 1956. ⁷ С. Е. Шаппон, W. Weaver, The Mathematical Theory of Communications, 1949. ⁸ И. М. Гельфанд, А. Н. Колмогоров, А. М. Яглом, ДАН, 111, № 4 (1956). ⁹ К. Шеннон, Сборн. Теория передачи электрических сигналов при наличии помех, ИЛ, 1953. ¹⁰ А. И. Плеснер, ДАН, 23, № 4 (1939). ¹¹ А. И. Плеснер, ДАН, 25, № 9 (1939). ¹² К. Итô, Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, 18, № 3 (1954). ¹³ И. М. Гельфанд, ДАН, 100, № 5 (1955).

А. Л. КРЫЛОВ

КРАЕВЫЕ ЗАДАЧИ И БИОРТОГОНАЛЬНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ В БАНАХОВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 23 XI 1957)

1. Настоящая заметка является развитием метода ортогональных проекций Вейля — Вишика ^(1,2) решения линейных уравнений в частных производных эллиптического типа. Изложение дальнейшего будет проведено на примере уравнения Лапласа, однако возможно обобщение на случай уравнений высшего порядка и систем с гладкими коэффициентами. В дальнейшем это оговариваться не будет. Область Ω m -мерного евклидова пространства E^m предполагается конечной и обладающей достаточно гладкой границей S . В ⁽²⁾ было установлено, что пространство $L_2(\Omega)$ вектор-функций с m компонентами из $L_2(\Omega)$ разлагается в ортогональную сумму

$$L_2 = \Psi^0 \oplus U \oplus Z, \quad (1)$$

где Ψ^0 — вихри с нулевым потоком через границу; U — гармонические градиенты и Z — градиенты функций, обращающихся в нуль на границе (сказанное о Ψ^0 и Z понимается в обобщенном смысле С. Л. Соболева).

Разложение (1) позволяло решать краевые задачи, когда возможно получение решения в $W_2^{(1)}(\Omega)$. Далее в ⁽²⁾ было сделано замечание о решении задач в $W_p^{(1)}(\Omega)$, однако полученные в этом направлении результаты были не полны. Замечательная теорема Кальдерона и Зигмунда ⁽³⁾ о сингулярных интегралах дает возможность получить весьма полные результаты о решении краевых задач и биортогональных разложениях в $L_p(\Omega)$. Заметим, впрочем, что разложение (1) получалось геометрически, а затем применялось к решению краевых задач; мы же сначала решаем краевую задачу и, опираясь на теорему Кальдерона — Зигмунда, устанавливаем соответствующее разложение.

2. Теорема Кальдерона и Зигмунда ⁽³⁾. Сингулярный интегральный оператор J вида

$$Jf \equiv \int_{\Omega} K(P, Q) f(Q) dQ \quad (2)$$

является ограниченным оператором из $L_p(\Omega)$ в $L_p(\Omega)$, если

$$K(P, Q) = |P - Q|^{-m} \omega\left(\frac{P - Q}{|P - Q|}\right) = \frac{\omega(P, \vartheta)}{r^m},$$

$\int_{S_1} \omega(P, \vartheta) dS_1 = 0$, где S_1 — единичная сфера с центром в точке P ; $\omega \in L_p(S_1)$.

(См. также ⁽⁴⁾, где аналогичная теорема была доказана для $p = 2$.)

3. Решение классической задачи

$$\Delta u = 0, \quad u|_S = \varphi(S), \quad (3)$$

где φ — гладкая функция, как известно, может быть получено в виде $u = \varphi - z$, где φ — гладкая функция, являющаяся продолжением φ с S на Ω , а z — решение задачи

$$\Delta z = \Delta \varphi, \quad z|_S = 0. \quad (4)$$

Обобщенная формулировка задач (3) и (4) такова: найти функции u и z , удовлетворяющие условиям

$$(Gu, G\zeta) = 0, \quad u - \varphi \in \dot{W}_p^{(1)}, \quad \varphi \in W_p^{(1)}(\Omega), \quad (3')$$

$$(Gz, G\zeta) = (G\varphi, G\zeta), \quad z \in \dot{W}_p^{(1)} \quad (4')$$

для всех $\zeta \in \dot{W}_p^{(1)}$, где $\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1$, G — оператор градиента.

Решение (4') дается известной формулой Грина

$$z(P) = - \int_{\Omega} (GK(P, Q), G\varphi(Q)) dQ. \quad (5)$$

Если S достаточно гладкая, то для функции Грина $K(P, Q)$ имеют место оценки

$$K(P, Q) < Cr^{-m+2}, \quad \left| \frac{\partial K}{\partial x_i} \right| < Cr^{-m+1}, \quad \left| \frac{\partial^2 K}{\partial x_i \partial x_j} \right| < Cr^{-m}. \quad (6)$$

Нетрудно показать (см., например, (5)) применимость к Gz теоремы Кальдерона — Зигмунда, что дает нам разложение

$$\begin{array}{c} F_p = U_p + Z_p \\ \quad \swarrow \quad \searrow \\ F_{p'} = U_{p'} + Z_{p'} \end{array} \quad (7)$$

где F_p — пространство градиентов всех функций $\varphi \in W_p^{(1)}$ и подпространства, соединенные стрелками, ортогональны. Заметим, кстати, что если $\varphi \in W_p^{(2)}$ и Ω — односвязная область, то для задачи (4) мы получим результат Кошелева (6), а для задачи (3) — более сильный, так как из того, что $\varphi \in W_p^{(2)}(\Omega)$, не следует $\varphi|_S \in W_p^{(2)}(S)$; это показывает естественность указания не гладкости φ как элемента S , а продолжимости φ с S на Ω .

Совершенно аналогично получим разложение

$$\begin{array}{c} L_p = \Psi_p + Z_p \\ \quad \swarrow \quad \searrow \\ L_{p'} = \Psi_{p'} + Z_{p'} \end{array} \quad (8)$$

Переходя ко второй краевой задаче

$$\Delta u = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_S = \psi_n|_S, \quad \int_S \psi_n dS = 0, \quad (9)$$

где Ψ_n — проекция на внешнюю нормаль вектор-функции Ψ , заданной в Ω , заметим, что говорить о принятии производными u некоторых значений на многообразии числа измерений меньше m можно иногда лишь в обоб-

щенном смысле (7). Гладкое решение (9) удовлетворяет интегральному тождеству

$$(Gu, G\xi) = (\psi, G\xi) \quad \text{для всех } \xi \in W_p^{(1)}; \quad (9')$$

его мы и примем за определение обобщенного решения задачи Неймана. $\psi \in \Psi_p$, т. е. $\psi \perp Z_{p'}$.

Решение (9') получаем с помощью функции Неймана в виде

$$u(P) = \int_{\Omega} (GK(P, Q), \psi(Q)) dQ. \quad (10)$$

По теореме Кальдерона — Зигмунда получим $Gu \in L_p(\Omega)$ и, соответственно, $\psi^0 \equiv \psi - Gu \in L_p(\Omega)$.

Так получается разложение

$$\begin{aligned} \Psi_p &= \Psi_p^0 + U_p \\ \Psi_{p'} &= \Psi_{p'}^0 + U_{p'} \end{aligned} \quad (11)$$

Соединяя (7) и (11), получим окончательно

$$\begin{aligned} L_p &= \Psi_p^0 + U_p + Z_p, \\ L_{p'} &= \Psi_{p'}^0 + U_{p'} + Z_{p'}. \end{aligned} \quad (12)$$

Гармоничность функций u доказывается как в книге С. Л. Соболева (7).

Возвращаясь ко второй краевой задаче, заметим, что если ψ принадлежит в Ω к такому классу, что значение $\psi_n|_S$ порождает линейный функционал в $W_p^{(1)}(\Omega)$, то мы получим принятие $\partial u / \partial n$ граничных условий ψ_n в некотором слабом смысле, как это указано в (7).

Заметим также, что если правая часть или граничные условия обладают обобщенными производными высшего порядка $\varphi \in W_p^{(l)}(\Omega)$, то теорема Кальдерона — Зигмунда сразу доказывает принадлежность z и u к $W_p^{(l-2)}(\Omega)$, соответственно, принятие функцией $\partial u / \partial n$ краевых значений в более сильном смысле.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Weyl, Duke Math. J., 7, 411 (1940). ² М. И. Вишик, Матем. сборн., 25 (67), 2 (1949). ³ A. P. Calderon, A. Zygmund, Acta Math., 88, 1—2, 85 (1952). ⁴ С. Г. Михлин, Усп. матем. наук, 3, в. 3, 125 (1948). ⁵ С. Г. Михлин, Проблема минимума квадратичного функционала, М.—Л., 1952. ⁶ А. И. Кошелев, Матем. сборн., 32, № 3 (1953). ⁷ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.

А. В. КУЖЕЛЬ

О ПРИВЕДЕНИИ НЕОГРАНИЧЕННЫХ НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ К ТРЕУГОЛЬНОМУ ВИДУ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 4 XII 1957)

1. Вопрос о приведении широкого класса ограниченных несамосопряженных операторов к треугольному виду был решен М. С. Лившицем в работах ^(1,2). Аналогичная задача рассматривается здесь для неограниченных операторов.

Обозначим через G_A множество векторов f , принадлежащих области определения D_A оператора A и таких, что $(Af, g) = (f, Ag)$ при любом $g \in D_A$. Пусть A_0 — оператор, совпадающий с A на G_A и определенный только на G_A .

Определение. Замкнутый оператор A со всюду плотной областью определения D_A будем называть квазиэрмитовым оператором ранга r (в дальнейшем K^r -оператором), если A_0 — эрмитов оператор с индексом дефекта (r, r) ($r > 0$) и $\dim D_A = r \pmod{G_A}$. Мы будем рассматривать только такие K^r -операторы, для которых существует по меньшей мере одна регулярная вместе со своей сопряженной точка λ ($\operatorname{Im} \lambda \neq 0$). Не ограничивая общности, можно считать, что $\lambda = i$. Класс K^r -операторов содержит все ограниченные несамосопряженные операторы, а также многие интегральные, дифференциальные и другие операторы.

K^r -оператор A будем называть: K^r_I -оператором, если $D_A = D_{A^*}$; K^r_{II} -оператором, если $\bar{G}_A = H$, и K^r_{III} -оператором, если $D_A \neq D_{A^*}$, $\bar{G}_A \neq H$. Отметим, что класс K^r_I -операторов совпадает с классом квазисамосопряженных расширений ⁽³⁾ симметрических операторов с равными дефектными числами.

Наибольшее инвариантное подпространство ⁽⁴⁾ оператора A , в котором $A = A^*$, обозначим через H_A и назовем дополнительным подпространством оператора A . Оператор A_p , совпадающий с A на многообразии $(H \ominus H_A) \cap D_A$, будем называть простой частью оператора A . Оператор A называется простым, если $A = A_p$.

2. Пусть $r = 1$. Рассмотрим некоторый K^1 -оператор A и положим $B = iR_{-i} - iR_{-i}^* - 2R_{-i}^*R_{-i}$, где $R_{-i} = (A + iI)^{-1}$. Оператор B можно представить в виде $Bf = J(f, g)g$ ($f \in H$), где $J = \pm 1$, $g \in \mathfrak{N}_{-i} = H \ominus \Delta_{A_0}(-i)$, $\Delta_{A_0}(-i) = (A_0 + iI)G_A$.

Функцию

$$\omega_A(\lambda) = 1 - (1 - \lambda i)((A^* - iI)(A^* - \lambda I)^{-1}g, g)J$$

будем называть характеристической для оператора A .

Теорема 1. Простые K^1 -операторы A_1 и A_2 будут унитарно-эквивалентны тогда и только тогда, когда их характеристические функции совпадают.

В верхней полуплоскости функция $\omega_A(\lambda)$ удовлетворяет неравенству $\omega_A(\lambda) J \omega_A(\lambda) < J$. Используя это свойство и известное представление ограниченной и регулярной в единичном круге функции, можно показать,

что $\omega_A(\lambda)$ может быть представлена в виде

$$\omega_A(\lambda) = \prod_{k=1}^N \frac{L(k) - \lambda}{L(k) - \bar{\lambda}} \gamma(k) \exp \left[i \int_0^{\nu} \frac{1 + \lambda \alpha(t)}{\alpha(t) - \bar{\lambda}} J dt \right] \exp [i \lambda J \mu],$$

где $N \leq \infty$; $\nu < \infty$; $\mu \geq 0$; $L(k) = \alpha_k + \frac{i}{2} \beta_k^2 J$; $\gamma(k) = \frac{\overline{L(k)} - i}{L(k) - i} \frac{|L(k) - i|}{|\overline{L(k)} - i|}$;

$\{\alpha_k\}$, $\{\beta_k\}$ — некоторые последовательности вещественных чисел; $\alpha(t)$ — неубывающая числовая функция.

Пусть $H_1 = l_2$, $H_2 = L_2(0, \nu)$, $H_3 = L_2(0, \mu)$.

Определим в H_k ($k = 1, 2, 3$) операторы A_k следующим образом:

$$A_1 f_1 = \left\{ f_1(k) L(k) + i \sum_{j=k+1}^N f_1(j) \beta(j) J \beta(k) \right\} \quad (f_1 \in H_1),$$

$$A_2 f_2 = \alpha(x) f_2(x) + i \int_x^{\nu} f_2(t) \gamma(t) \overline{J \gamma(x)} dt \quad (f_2 \in H_2),$$

где $\gamma(x) = \alpha(x) + i$; при этом будем считать, что $f_2 \in D_{A_2}$, если $A_2 f_2 \in H_2$,

и $\int_0^{\nu} f_2(t) \gamma(t) dt < \infty$. Далее, $A_3 f_3 = \frac{1}{i} \frac{df_3(x)}{dx}$, причем $f_3 \in D_{A_3}$, если:

1) $f_3(x)$ абсолютно непрерывна в $[0, \mu]$; 2) $f_3(x)$, $f_3'(x) \in H_3$; 3) $f_3(\mu) = 0$.

Рассмотрим теперь в $H = H_1 \oplus H_2 \oplus H_3$ многообразие D_A , состоящее из векторов f вида

$$P_1 f = f_1 + \left[\frac{\sqrt{2}}{2} i \int_0^{\nu} f_2(t) \gamma(t) dt - \frac{1}{2} f_3(0) e^{J\nu} \right] g, \quad (1)$$

$$P_2 f = f_2(x) - \frac{1}{2} f_3(0) e^{J(\nu+x)} \frac{\alpha(x) - i}{\alpha(x) + i}, \quad P_3 f = f_3(x),$$

где $f_k \in D_{A_k}$ ($k = 1, 2, 3$); $g = \left\{ \frac{\beta_k}{L(k) + i} \prod_{j=k+1}^N \frac{\overline{L(j)} + i}{L(j) + i} \gamma(j) \right\}$; P_k — оператор

проектирования на H_k ($k = 1, 2, 3$).

На многообразии D_A определим оператор A следующим образом: если вектор f определяется равенствами (1), то

$$P_1 A f = A_1 f_1 - i \left[\frac{\sqrt{2}}{2} i \int_0^{\nu} f_2(t) \gamma(t) dt - \frac{1}{2} f_3(0) e^{J\nu} \right] g,$$

$$P_2 A f = A_2 f_2 + \frac{i}{2} J f_3(0) e^{J(\nu+x)} \frac{\alpha(x) - i}{\alpha(x) + i}, \quad P_3 A f = A_3 f_3.$$

Оператор A будем называть треугольной моделью K^1 -оператора A .

Имеют место следующие утверждения:

1) Оператор A есть K^1 -оператор.

2) Характеристическая функция оператора A совпадает с характеристической функцией оператора A .

3) Невещественный спектр оператора A состоит из множества чисел $L(k)$, которые являются собственными значениями оператора A ; вещественный спектр совпадает с множеством значений, принимаемых функцией $\alpha(x)$.

Из теоремы 1 и утверждения 2) вытекает:

Теорема 2. Для всякого K^1 -оператора A существует изотермический оператор V , отображающий $H \ominus H_A$ на $H \ominus H_A$ взаимно-однозначно и так, что простая часть A_p оператора A переходит при этом отображении в простую часть A_p своей треугольной модели.

Отметим, что операторы A_1, A_2, A_3 , через которые определяется оператор A , являются K^1 -операторами. При этом операторы A_1 и A_2 внешне напоминают дискретную и непрерывную части треугольной модели ограниченных несамосопряженных операторов (1). Если в равенстве (1) $\mu = 0$ и

$\sum_{k=1}^N \beta_k + \int_0^{\nu} |\alpha(x)|^2 dx < \infty$, то оператор A является K_I^1 -оператором и может

быть преобразован к такому же виду, какой имеет треугольная модель для ограниченных операторов. Обратно, если A есть K_I^1 -оператор, то

в равенстве (1) $\mu = 0$ и $\sum_{k=1}^N \beta_k^2 + \int_0^{\nu} |\alpha(x)|^2 dx < \infty$. Следовательно, тре-

угольная модель для K_I^1 -операторов совпадает (по внешнему виду) с моделью для ограниченных операторов.

Оператор A , определенный в $H = H_1 \oplus H_2$, будет называть сцеплением операторов A_1 и A_2 , действующих в H_1 и H_2 соответственно, если $A|_{D_A \cap H_1} = A_1$, $[A^*|_{D_{A^*} \cap H_2}]^* = A_2$. Рассмотренный ранее оператор является сцеплением операторов A_1, A_2, A_3 . В общем случае треугольная модель K^r -оператора A ($r < \infty$) является сцеплением операторов A_1, A_2, A_3, A_4 , которые определяются в некоторых (определенных) пространствах вектор-функций следующим образом:

$$A_1 f_1 = \left\{ f_1(k) L(k) + i \sum_{j=k+1}^N f_1(j) \sigma(j) J \sigma^*(k) \right\}, \quad A_2 f_2 = B_2^{-1} Q_2 J B_2^{-1} f_2,$$

где $J f_2 = f_2(x) J$, $Q_2 f_2 = \frac{1}{i} \frac{df_2(x)}{dx} (0 \leq x \leq \mu)$, причем $f_2 \in D_{Q_2}$, если:

1) $f_2(x)$ абсолютно непрерывна в $[0, \mu]$; 2) $f_2(x), f_2'(x) \in H_2$; 3) $f_2(\mu) = 0$.

Оператор B_2 определяется равенством $B_2 f_2 = f_2(x) P(x)$; при этом оператор A_2 рассматривается в подпространстве $\tilde{H}_2 = H_2 \ominus H_0$, где H_0 — наибольшее подпространство, аннулирующее оператор B_2 .

Оператор A_3 определяется равенством

$$A_3 f_3 = \alpha(x) f_3(x) + i \int_x^{\nu} f_3(t) \gamma(t) \omega(t) \omega^{-1}(x) J \gamma^*(x) dt.$$

Оператор A_4 определяется так же, как оператор A_2 .

Элементы, через которые определяются операторы A_k ($k = 1, 2, 3, 4$), взяты из мультипликативного представления характеристической матрицы-функции K^r -оператора A , для которого строится модель.

Из-за недостатка места мы не имеем возможности привести определение характеристической матрицы-функции и дать полное описание треугольной модели для любого K^r -оператора ($r < \infty$). Отметим, однако, что в общем случае определение характеристической матрицы-функции мало отличается от случая $r = 1$. Мультипликативное представление, о котором упоминалось, может быть легко получено, если воспользоваться основной теоремой В. П. Потапова (5). Для любого $r < \infty$ имеют место такие же утверждения, как и для случая $r = 1$.

Интересно отметить, что в треугольной модели для K^1 -операторов, в отличие от треугольной модели для ограниченных операторов, появля-

ся существенно новый элемент — оператор дифференцирования. В общем случае в треугольной модели появляются два существенно новых оператора (A_2 и A_4), напоминающие оператор дифференцирования. Наличие двух, а не одного таких операторов при $r \geq 2$ связано с непрерывностью матриц, входящих в мультипликативное представление характеристической матрицы-функции для K^r -операторов.

В заключение пользуюсь случаем принести глубокую благодарность моему руководителю проф. М. С. Лившицу.

Одесский государственный педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Поступило
19 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Лившиц, ДАН, 84, № 5, (1952). ² М. С. Лившиц, Матем. сборн 34 (76), 1 (1954). ³ Н. И. Ахиезер, И. М. Глазман, Теория линейных операторов, 1950, стр. 394. ⁴ М. А. Наймарк, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, № 1, 56 (1940). ⁵ В. П. Потапов, Тр. Московск. матем. общ., 4 (1955).

О РАЗЛОЖЕНИИ ТЕНЗОРНОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОСНОВНОЙ СЕРИИ СОБСТВЕННОЙ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА НА НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 4 XII 1957)

Разложение на неприводимые представления тензорного произведения конечномерных неприводимых представлений группы Лоренца хорошо известно и используется в теоретической физике; для бесконечномерных представлений аналогичный вопрос до сих пор не рассматривался. Настоящая заметка посвящена решению этого вопроса для тензорного произведения представлений основной серии собственной группы Лоренца.

Всюду в этой заметке используются обозначения и результаты ^(1,2). Кроме того, как обычно, вместо представлений группы Лоренца рассматриваются представления локально ей изоморфной группы \mathfrak{G} матриц второго порядка с определителем, равным единице.

1. Напомним, что представления основной серии можно реализовать в гильбертовом пространстве $L^2(Z)$ функций $f(z)$, $z = x + iy$, удовлетворяющих условию $\int |f(z)|^2 dz < \infty$. Представления основной серии задаются двумя параметрами m, σ где m — целое, а σ — действительное число, причем представление, отвечающее m, σ (обозначим его $\mathfrak{S}_{m, \sigma}$), задается формулой

$$V_g f(z) = |\beta z + \delta|^{-m+i\sigma-2} (\beta z + \delta)^m f\left(\frac{\alpha z + \gamma}{\gamma z + \delta}\right) \quad \text{при } g = \begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{vmatrix}.$$

Тензорное произведение $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1} \times \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$ представлений $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1}, \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$ определяется как представление $g \rightarrow T_g$ в гильбертовом пространстве $L^2(Z \times Z)$ функций $f(z_1, z_2)$, удовлетворяющих условию $\int |f(z_1, z_2)| dz_1 dz_2 < \infty$; при этом

$$T_g f(z_1, z_2) = |\beta z_1 + \delta|^{-m_1+i\sigma_1-2} (\beta z_1 + \delta)^{m_1} |\beta z_2 + \delta|^{-m_2+i\sigma_2-2} (\beta z_2 + \delta)^{m_2} \times \\ \times f\left(\frac{\alpha z_1 + \gamma}{\beta z_1 + \delta}, \frac{\alpha z_2 + \gamma}{\beta z_2 + \delta}\right).$$

Пусть U — оператор в $L^2(Z \times Z)$, определенный формулой

$$Uf(z_1, z_2) = |z_2|^{-m_2+i\sigma_2-2} z_2^{m_2} f\left(z_1, z_1 + \frac{1}{z_2}\right).$$

* В дальнейшем dz для любой комплексной переменной $z = x + iy$ обозначает $dx dy$ и интеграл по этой переменной берется по всей комплексной плоскости; далее $\int f(z_1, z_2, \dots, z_k) dz_1 dz_2 \dots dz_k$ обозначает интегрирование по каждому из переменных z_1, z_2, \dots, z_k по всей комплексной плоскости.

Легко проверить, что U — унитарный оператор в $L^2(Z \times Z)$ и что оператор $T'_g = UT_g U^{-1}$ задается формулой

$$T'_g f(z_1, z_2) = |\beta z_1 + \delta|^{-m_1+m_2+l(\sigma_1-\sigma_2)} (\beta z_1 + \delta)^{m_1-m_2} \times \\ \times f\left[\frac{\alpha z_1 + \gamma}{\beta z_1 + \delta}, (\beta z_1 + \delta)^2 z_1 + (\beta z_1 + \delta)\beta\right]. \quad (1)$$

Таким образом:

I. Формула (1) определяет представлению $g \rightarrow T'_g$, унитарно эквивалентное представлению $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1} \times \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$.

Отсюда следует:

II. Два представления $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1} \times \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$, $\mathfrak{S}_{m'_1, \sigma'_1} \times \mathfrak{S}_{m'_2, \sigma'_2}$, для которых $m_1 - m_2 = m'_1 - m'_2$ и $\sigma_1 - \sigma_2 = \sigma'_1 - \sigma'_2$, унитарно эквивалентны.

2. Пользуясь предложением I, можно получить разложение регулярного представления группы \mathfrak{G} на представления $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1} \times \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$. Напомним, что регулярное представление $g \rightarrow W_g$ есть представление в гильбертовом пространстве $L^2(\mathfrak{G})$ функций $f(g)$, которые удовлетворяют условию $\int |f(g)|^2 dg < \infty$, причем $W_{g_0} f(g) = f(gg_0)$.

Положим

$$f(z, \zeta, \chi) = \int x(\delta_\zeta z) \overline{\chi(\lambda)} \frac{d\lambda}{|\lambda|^2}, \quad (2)$$

где

$$\delta = \begin{vmatrix} \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix}, \quad \zeta = \begin{vmatrix} 1 & \zeta \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ z & 1 \end{vmatrix}, \quad (3)$$

а $\chi(\lambda) = |\lambda|^{-m+i\sigma} \lambda^m$ — характер группы всех матриц δ . Тогда

$$\int |x(g)|^2 dg = \int |f(z, \zeta, \chi)|^2 dz d\zeta d\chi, \quad (4)$$

где $d\chi = \frac{1}{4\pi^2} d\sigma$ и интеграл по $d\chi$ берется по всей группе X характеров χ . При переходе от $f(g)$ к $f(gg_0)$ функция $f_\chi(z, \zeta) = f(z, \zeta, \chi)$ для каждого фиксированного $\chi(\lambda) = |\lambda|^{-m+i\sigma} \lambda^m$ преобразуется по представлению $g \rightarrow T'_g$, в котором $m = m_1 - m_2$, $\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$.

Следовательно:

III. Формулы (2) и (4) осуществляют разложение регулярного представления группы \mathfrak{G} на представления $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1} \times \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$.

3. Обозначим через X_0 совокупность всех характеров $\chi(\lambda) = |\lambda|^{-m+i\sigma} \lambda^m$ таких, что $m = m_1 - m_2$ — четное число. Далее, обозначим через \mathfrak{M} гильбертово пространство всех измеримых функций $\hat{f}(z, \chi) = \hat{f}(z, m, \sigma)$ таких, что:

$$a) \int_{X_0} \omega(\chi) d\chi \int |f(z, \chi)|^2 dz < \infty, \quad \text{где } \omega(\chi) = \frac{1}{4\pi^2} (m^2 + \sigma^2);$$

б) преобразование Фурье по z

$$\hat{f}(\omega, \chi) = \frac{1}{2\pi} \int \hat{f}(z, \chi) e^{-i \operatorname{Re}(z\bar{\omega})} dz$$

функции $\hat{f}(z, \chi)$ удовлетворяет условию

$$\hat{f}(\omega, \chi^{-1}) = (-i)^{m-2-i\sigma} |\omega|^{m+i\sigma} \omega^{-m} \times \quad (5)$$

$$\times \frac{\Gamma\left(-\frac{m+m_1-m_2}{2} + \frac{1}{2} - i\frac{\sigma+\sigma_1-\sigma_2}{2}\right) \Gamma\left(\frac{m-m_1+m_2}{2} + \frac{1}{2} - i\frac{\sigma-\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{m+m_1-m_2}{2} + \frac{1}{2} + i\frac{\sigma+\sigma_1-\sigma_2}{2}\right) \Gamma\left(\frac{m-m_1+m_2}{2} + \frac{1}{2} + i\frac{\sigma-\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)} \hat{f}(\omega, \chi)$$

для почти всех ω, χ ; $\chi \in X_0$, причем скалярное произведение в \mathfrak{M} определяется формулой

$$(f_1, f_2) = \int_{X_0} \omega(\chi) d\chi \int f_1(z, \chi) \overline{f_2(z, \chi)} dz.$$

Имеет место следующая основная теорема:

Теорема. Для любой функции $f(z_1, z_2) \in L^2(Z \times Z)$ интеграл

$$f(z, \chi) = \int f(z_1, z_2) a(z_1, z_2, z, \chi) dz_1 dz_2, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} a(z_1, z_2, z, \chi) = & |z_2 - z_1|^{\frac{m+m_1+m_2}{2} - i \frac{\sigma+\sigma_1+\sigma_2}{2} - 1} (z_2 - z_1)^{-\frac{m+m_1+m_2}{2}} \times \\ & \times |z - z_1|^{-\frac{m-m_1+m_2}{2} + i \frac{\sigma-\sigma_1+\sigma_2}{2} - 1} (z - z_1)^{\frac{m-m_1+m_2}{2}} \times \\ & \times |z_2 - z|^{\frac{m+m_1-m_2}{2} + i \frac{\sigma+\sigma_1-\sigma_2}{2} - 1} (z_2 - z)^{\frac{m+m_1-m_2}{2}}, \end{aligned} \quad (7)$$

сходится в смысле нормы в \mathfrak{M} , и соответствие $f(z_1, z_2) \rightarrow f(z, \chi)$, определяемое формулой (6), есть изометрическое отображение $Sf(z_1, z_2) = f(z, \chi)$ пространства $L^2(Z \times Z)$ на пространство \mathfrak{M} ; обратное отображение $S^{-1} = S^*$ задается формулой

$$S^{-1}f(z, \chi) = \int_{X_0} d\chi \int f(z, \chi) \overline{a(z_1, z_2, z, \chi)} dz.$$

При переходе от $f(z_1, z_2) \in L^2(Z \times Z)$ к

$$\begin{aligned} T_g f(z_1, z_2) = & |\beta z_1 + \delta|^{-m_1+i\sigma_1-2} (\beta z_1 + \delta)^{m_1} |\beta z_2 + \delta|^{-m_2+i\sigma_2-2} \times \\ & \times (\beta z_2 + \delta)^{m_2} f\left(\frac{\alpha z_1 + \gamma}{\beta z_1 + \delta}, \frac{\alpha z_2 + \gamma}{\beta z_2 + \delta}\right) \end{aligned}$$

функция $f(z, \chi) = Sf(z_1, z_2)$ переходит в

$$|\beta z + \delta|^{-m+i\sigma-2} (\beta z + \delta)^m f\left(\frac{\alpha z + \gamma}{\beta z + \delta}, \chi\right);$$

следовательно, отображение S осуществляет разложение представления $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1} \times \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$ на неприводимые представления основной серии.

В доказательстве этой теоремы используются формула Планшереля (3) для группы \mathfrak{G} и предложение III.

Замечание 1. Пусть X_0^+ обозначает совокупность всех характеров $\chi \in X_0^+$ таких, что $m > 0$ или $m = 0$ и $\sigma \geq 0$. В силу условия (4) пространство \mathfrak{M} можно реализовать как совокупность всех измеримых функций $f(z, \chi)$, $\chi \in X_0^+$ таких, что $\int_{X_0^+} \omega(\chi) d\chi \int |f(z, \chi)|^2 dz < \infty$, со скаляр-

ным произведением $(f_1, f_2) = 2 \int_{X_0^+} \omega(\chi) d\chi \int f_1(z, \chi) \overline{f_2(z, \chi)} dz$. Утверждение

предыдущей теоремы будет иметь место и при такой реализации пространства \mathfrak{M} .

4. Напомним (см. (1), § 6), что представления $\mathfrak{S}_{m, \sigma}$ можно еще реализовать в гильбертовом пространстве $L_m^2(\mathbb{U})$ всех измеримых функций

$\tilde{f}(u)$ на унитарной подгруппе \mathfrak{U} группы \mathfrak{G} таких, что $\int |\tilde{f}(u)|^2 du < \infty$, $\tilde{f}(\gamma u) = \alpha(\gamma) \tilde{f}(u)$, где $\alpha(g) = |g_{22}|^{-m+i\sigma-2} g_{22}^m$; при этом $V_g \tilde{f}(u) = \frac{\alpha(ug)}{\alpha(u\bar{g})} \tilde{f}(u\bar{g})$, где $u\bar{g}$ обозначает матрицу u_1 , определенную соотношением $ug = \delta \zeta u_1$. Переход к этой реализации задается формулой $\tilde{f}(u) = V \pi \alpha(u) f(z)$ при $u = \delta \zeta z$, где δ, ζ, z — матрицы вида (3). В соответствии с этим представление $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1} \times \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$ реализуется в пространстве $L_{m_1}^2(\mathfrak{U}) \times L_{m_2}^2(\mathfrak{U})$ измеримых функций $\tilde{f}(u_1, u_2)$ таких, что $\int |\tilde{f}(u_1, u_2)|^2 du_1 du_2 < \infty$, $\tilde{f}(\gamma_1 u_1, \gamma_2 u_2) = \alpha_1(\gamma_1) \alpha_2(\gamma_2) \tilde{f}(u_1, u_2)$, где $\alpha_1(g) = |g_{22}|^{-m_1+i\sigma_1-2} g_{22}^{m_1}$, $\alpha_2(g) = |g_{22}|^{-m_2+i\sigma_2-2} g_{22}^{m_2}$, причем операторы представления задаются формулой

$$T_g \tilde{f}(u_1, u_2) = \frac{\alpha_1(u_1 g)}{\alpha_1(u_1 \bar{g})} \frac{\alpha_2(u_2 g)}{\alpha_2(u_2 \bar{g})} \tilde{f}(u_1 \bar{g}, u_2 \bar{g}).$$

Переход к этой реализации задается формулой

$$\tilde{f}(u_1, u_2) = \pi \alpha_1(u_1) \alpha_2(u_2) f(z_1, z_2) \quad \text{при } u_1 = \delta_1 \zeta_1 z_1, u_2 = \delta_2 \zeta_2 z_2.$$

Положим $\tilde{f}(u, \chi) = V \pi \alpha(u) f(z, \chi)$ при $u = \delta \zeta z$. Соответствие $f(z, \chi) \rightarrow \tilde{f}(u, \chi)$, таким образом устанавливаемое, есть изометрическое отображение пространства \mathfrak{M} на гильбертово пространство $\tilde{\mathfrak{M}}$ и всех измеримых функций $\tilde{f}(u, \chi)$, $\chi \in X_0^+$, удовлетворяющих условиям $\tilde{f}(\gamma u, \chi) = \alpha(\gamma) \tilde{f}(u, \chi)$, $\int_{X_0^+} \omega(\chi) d\chi \int |\tilde{f}(u, \chi)|^2 du < \infty$ со скалярным произведением $(\tilde{f}_1, \tilde{f}_2) = 2 \int_{X_0^+} \omega(\chi) d\chi \int \tilde{f}_1(u, \chi) \overline{\tilde{f}_2(u, \chi)} du$. Изометрическое отображение S перейдет при этом в изометрическое отображение \tilde{S} , определяемое формулой

$$\tilde{f}(u, \chi) = \int \tilde{f}(u_1, u_2) b(u_1, u_2, u, \chi) du_1 du_2, \quad (6')$$

где

$$b(u_1, u_2, u, \chi) = \pi^2 |\xi_2 \eta_1 - \xi_1 \eta_2|^{-\frac{m+m_1+m_2}{2} - i \frac{\sigma+\sigma_1+\sigma_2}{2} - 1} (\xi_2 \eta_1 - \xi_1 \eta_2)^{-\frac{m+m_1+m_2}{2}} \times \\ \times |\xi \eta_1 - \xi_1 \eta|^{-\frac{m-m_1+m_2}{2} + i \frac{\sigma-\sigma_1+\sigma_2}{2} - 1} (\xi \eta_1 - \xi_1 \eta)^{\frac{m-m_1+m_2}{2}} \times \\ \times |\xi_2 \eta - \xi \eta_2|^{-\frac{m+m_1-m_2}{2} + i \frac{\sigma+\sigma_1-\sigma_2}{2} - 1} (\xi_2 \eta - \xi \eta_2)^{\frac{m+m_1-m_2}{2}}$$

при

$$u = \left\| \begin{array}{c} \bar{\eta} \\ \xi \end{array} \right\| - \left\| \begin{array}{c} \bar{\xi} \\ \eta \end{array} \right\|, \quad u_1 = \left\| \begin{array}{c} \bar{\eta}_1 \\ \xi_1 \end{array} \right\| - \left\| \begin{array}{c} \bar{\xi}_1 \\ \eta_1 \end{array} \right\|, \quad u_2 = \left\| \begin{array}{c} \bar{\eta}_2 \\ \xi_2 \end{array} \right\| - \left\| \begin{array}{c} \bar{\xi}_2 \\ \eta_2 \end{array} \right\|.$$

Утверждение предыдущей теоремы остается справедливым, если заменить $f(z_1, z_2), f(z, \chi)$, $L^2(Z \times Z)$, \mathfrak{M} и формулу (6) соответственно на $\tilde{f}(u_1, u_2), \tilde{f}(u, \chi)$, $L_{m_1}^2(\mathfrak{U}) \times L_{m_2}^2(\mathfrak{U})$, $\tilde{\mathfrak{M}}$ и формулу (6').

Поступило
2 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Наймарк, Усп. матем. наук, **9**, 4, 19 (1954). ² М. А. Наймарк; ДАН, **97**, № 6, 969 (1954). ³ И. М. Гельфанд, М. А. Наймарк, Изв. АН СССР, сер. матем., **11**, 411 (1947).

В. А. РОХЛИН

ВНУТРЕННИЕ ГОМОЛОГИИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 23 XI 1957)

1. Формулировка основной теоремы. В моей заметке ⁽¹⁾ изучался естественный гомоморфизм h^k группы \mathfrak{S}^k внутренних гомологий в группу \mathfrak{M}^k внутренних гомологий mod 2, а именно, были найдены ядро гомоморфизма h^k (оно равно $2\mathfrak{S}^k$) и образ $h^k(\mathfrak{S}^k)$. Исчерпывающая характеристика этого образа была, однако, невозможна, пока не были достаточно изучены сами группы \mathfrak{M}^k . В настоящее время их структура известна. Обозначим через $[M^k]$ элемент группы \mathfrak{M}^k , определяемый многообразием M^k и через \mathfrak{M} — алгебру, представляющую собою прямую сумму всех групп \mathfrak{M}^k с умножением, определяемым обычным перемножением многообразий. Как показал Том ⁽²⁾, для каждого натурального r , не имеющего вида $2^s - 1$, существует такое многообразие $P(r)$ размерности r , что элементы $[P(r)]$ составляют независимую mod 2 систему образующих алгебры \mathfrak{M} ; другими словами, всевозможные произведения $[P(r_1)] \times \dots \times [P(r_l)]$ с $r_1 + r_2 + \dots + r_l = k$ составляют независимую mod 2 систему образующих группы \mathfrak{M}^k . Конкретные многообразия $P(r)$ для четных r и для $r = 5$ были указаны Томом, для остальных r — Дольдом ⁽³⁾. Именно эти многообразия мы будем обозначать через $P(r)$. Впрочем, относительно $P(r)$ с нечетными r нам нужно знать только то, что они ориентируемы. $P(r)$ с четным r есть действительное проективное пространство $PR(r)$. Согласно теореме Понтрягина — Тома, $[M_1^k] = [M_2^k]$ в том и только в том случае, если M_1^k и M_2^k имеют одинаковые вычеты; вычет многообразия M^k есть скалярное произведение вида (ρ, m^k) , где ρ — произведение веса k классов Штифеля — Уитни $(\rho = \prod_{\alpha=1}^l \omega_{r_\alpha}, r_1 + \dots + r_l = k)$, а m^k — основной Δ -класс mod 2 многообразия M^k . Опираясь на эти факты, я даю в этой заметке эффективное описание $h^k(\mathfrak{S}^k)$.

В § 2 будет показано, что

$$PR(n) \times PR(n) \sim PC(n) \text{ mod } 2 \text{ (вн)} \quad (1)$$

($PC(n)$ есть комплексное проективное пространство; формула (1) с $n = 2$ имеется в ^(1,2)). Следовательно, образующие $[P(r_1)] \times [P(r_2)] \times \dots \times [P(r_l)]$, в которые каждый множитель четной размерности входит четное число раз, принадлежат к $h^k(\mathfrak{S}^k)$. Они называются образующими первого рода, остальные образующие — образующими второго рода, а образующие, у которых все r_α четны и попарно различны, — специальными. Всякая образующая второго рода есть произведение образующей первого рода на специальную образующую. Вычет (ρ, m^k) , у которого ρ содержит в качестве множителя класс ω_1 , называется ω_1 -вычетом. Множество многообразий M^k , для которых $[M^k] \in$

$\in h^k(\mathfrak{S}^k)$, обозначается через K_1 ; многообразий M^k , у которых все ω_1 -вычеты равны нулю, — через K_2 ; многообразий M^k , для которых $[M^k]$ принадлежит к подгруппе группы \mathfrak{M}^k , порожденной образующими первого рода, — через K_3 ; многообразий M^k , у которых $A^{k-1} \sim 0 \pmod{2}$ (вн), $B^{k-2} \sim 0 \pmod{2}$ (вн), — через K_4 (определение A^{k-1} и B^{k-2} см. в (1)); многообразий M^k , у которых $A^{k-1} \sim 0$ (вн), $B^{k-2} \sim 0 \pmod{2}$ (вн), — через K_5 .

Основная теорема. $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = K_5$.

Очевидно, что $K_1 \subset K_2$, $K_5 \subset K_4$. Из формулы (1) следует, что $K_3 \subset K_1$. Поэтому достаточно доказать формулу (1) и соотношения $K_2 = K_4$, $K_2 \subset K_3$, $K_1 \subset K_5$. Это будет сделано в §§ 2—5. Некоторые следствия основной теоремы см. в § 6.

2. Доказательство формулы (1). Пусть a и b — образующие одномерных групп ∇ -гомологий $\pmod{2}$ многообразий $PR(n)$, стоящих слева, и c — образующая двумерной группы ∇ -гомологий $\pmod{2}$ многообразия $PC(n)$. Для левой части

$$\omega_r = \sum_{i=0}^r \binom{n+1}{i} \binom{n+1}{r-i} a^{r-i} \otimes b^i. \quad (2)$$

Если ω_r входит в произведение $\prod_{\alpha=1}^l \omega_{r_\alpha}$ веса $r_1 + \dots + r_l = 2n$, то члены суммы (2), равноотстоящие от начала и конца, дают при умножении на остальные классы ω_{r_α} одинаковые результаты. Следовательно, при вычислении соответствующего вычета они могут быть отброшены, и класс ω_r может быть заменен нулем, если r нечетно, и средним членом $\binom{n+1}{s} \binom{n+1}{s} a^s \otimes b^s = \binom{n+1}{s} a^s \otimes b^s$, если $r = 2s$. Для правой же части $\omega_r = 0$, если r нечетно, и $\omega_{2s} = \binom{n+1}{s} c^s$. Следовательно, левая и правая части имеют одинаковые вычеты, что и доказывает формулу (1).

3. Доказательство соотношения $K_2 = K_4$. Пусть m^k , a^{k-1} , b^{k-2} — основные Δ -классы $\pmod{2}$ многообразий M^k , A^{k-1} , B^{k-2} ; ω_r , u_r , v_r — классы Штифеля — Уитни этих многообразий; \bar{u}_r , \bar{v}_r — нормальные классы, определяемые вложениями $i: A^{k-1} \rightarrow M^k$, $j: B^{k-2} \rightarrow M^k$. Полные косые произведения с базами A^{k-1} , B^{k-2} , определяемые этими вложениями, являются суммами (в смысле Уитни) тангенциальных и нормальных косых произведений, и их характеристические классы суть $i^* \omega_r$ и $j^* \omega_r$. Следовательно, $i^* \omega_r = u_r + u_{r-1} \bar{u}_1$, $j^* \omega_r = v_r + v_{r-1} \bar{v}_1 + v_{r-2} \bar{v}_2$ ($r = 1, 2, \dots$; $v_{-1} = 0$). Из ориентируемости A^{k-1} и того факта, что классы $i_* a^{n-1}$, $j_* b^{n-2}$ двойственны в M^k классам ω_1 , ω_1^2 , следует, что $u_1 = 0$, $v_1 = 0$, $v_2 = v_1^2$. Таким образом, окончательно:

$$i^* \omega_r = u_r + u_{r-1} \bar{u}_1 \quad (u_1 = 0); \quad j^* \omega_r = v_r + v_{r-2} v_1^2. \quad (3)$$

Эти равенства могут быть индуктивно разрешены относительно u_r и v_r

$$u_r = i^* \varphi_r(\omega_1, \dots, \omega_r); \quad v_r = j^* \psi_r(\omega_1, \dots, \omega_r), \quad (4)$$

где φ_r , ψ_r — однородные многочлены веса r . Из (4) следует, что для всякого произведения $\zeta = \prod_{\alpha=1}^l u_{r_\alpha}$ веса $k-1$ существует такой однородный многочлен $\varphi(\omega_1, \dots, \omega_{k-1})$ веса $k-1$ и для всякого произведения $\eta = \prod_{\beta=1}^m v_{s_\beta}$ веса $k-2$ — такой однородный многочлен $\psi(\omega_1, \dots, \omega_{k-2})$ веса

$k-2$, что $\xi = i^* \varphi$, $\eta = j^* \psi$. Если $M^k \in K_2$, то

$$(\xi, a^{k-1}) = (i^* \varphi, a^{k-1}) = (\varphi, i_* a^{k-1}) = (\omega_1 \varphi, m^k) = 0,$$

$$(\eta, b^{k-2}) = (j^* \psi, b^{k-2}) = (\psi, j_* b^{k-2}) = (\omega_1^2 \psi, m^k) = 0.$$

Это значит, что у A^{k-1} и B^{k-2} все вычеты равны нулю, т. е. что $[A^{k-1}] = 0$ и $[B^{k-2}] = 0$, т. е. что $M^k \in K_4$. Таким образом, $K_2 \subset K_4$.

Пусть теперь $M^k \in K_4$. Из (3) следует, что φ_r в формуле (4) можно представить в виде $\omega_r + \omega_1 \omega_{r-1}$, где ω_{r-1} — многочлен от $\omega_1, \dots, \omega_{r-1}$. Следовательно, φ в формуле $\xi = i^* \varphi$ можно представить в виде $\rho + \omega_1 \chi$,

где $\rho = \prod_{\alpha=1}^l \omega_{r_\alpha}$, а χ — многочлен от $\omega_1, \dots, \omega_{k-2}$. Формула (3) позволяет представить $j \chi$ как некоторый многочлен $\zeta(v_1, \dots, v_{k-2})$. Так как $\rho = \varphi + \omega_1 \chi$, то

$$(\omega_1 \rho, m^k) = (\omega_1 \varphi, m^k) + (\omega_1^2 \chi, m^k) = (\xi, a^{k-1}) + (\eta, b^{k-2}) = 0.$$

Этим доказано, что у M^k все ω_1 -вычеты равны нулю, т. е. что $M^k \in K_2$. Таким образом, $K_4 \subset K_2$.

4. Доказательство соотношения $K_2 \subset K_3$. Достаточно доказать, что если $M^k \in K_2$ и $[M^k] = \sum_{i=1}^p [N_i^k]$, где $[N_i^k]$ — попарно различные

образующие второго рода, то $[M^k] = 0$, т. е. $p = 0$. Предположим сначала, что все $[N_i^k]$ — специальные образующие, и пусть $[N_1^k]$ — старшая из них: если $N_1^k = PR(r_1) \times PR(r_2) \times \dots \times PR(r_l)$, $N_i^k = PR(s_1) \times PR(s_2) \times \dots \times PR(s_m)$, причем $i > 1$ и $r_1 > r_2 > \dots > r_l$, $s_1 > s_2 > \dots > s_m$, $r_\alpha = s_\alpha$ при $\alpha < \beta$, $r_\beta \neq s_\beta$, то $r_\beta > s_\beta$. Определим гомоморфизм кольца симметрических многочленов от t_1, \dots, t_k над простым полем характеристики 2 в кольцо ∇ -гомологий $\text{mod } 2$ многообразия размерности k , относя r -й элементарной симметрической функции класс ω_r ; обозначим через $\sigma(r)$ класс, отвечающий многочлену $t_1^r + \dots + t_k^r$, и положим $\tau = \sigma(1) \sigma(r_1 - 1) \times \dots \times \sigma(r_l)$. Это — однородный многочлен веса k от $\omega_1, \dots, \omega_k$ и, так как $\sigma(1) = \omega_1$, то соответствующий вычет есть ω_1 -вычет. Следовательно, для M^k он равен нулю. Как показывает вычисление, для N_1^k и N_i^k с $i > 1$ он равен, соответственно, 1 и 0, и соотношение $[M^k] = \sum [N_i^k]$ дает $0 = 1$.

Пусть теперь $[N_i^k]$ — произвольные образующие второго рода. Каждая из них имеет вид $[O] \times [N]$, где O — образующая первого рода, а N — специальная образующая. Сбрав члены с одинаковыми O , получим $[M^k] = \sum [O_j] \times [M_j]$, где $[O_j]$ попарно различны, а $[M_j]$ — суммы специальных образующих. Построим для M_j подмногообразия A_j и B_j . Аналогичными подмногообразиями для $\sum O_j \times M_j$ могут служить $\sum O_j \times A_j$ и $\sum O_j \times B_j$, и, так как $\sum O_j \times M_j$ вместе с M^k входит в $K_2 = K_4$, то $[\sum O_j \times A_j] = 0$, $[\sum O_j \times B_j] = 0$. Но это возможно лишь при условии, что $[A_j] = 0$, $[B_j] = 0$, т. е. лишь при условии, что $M_j \in K_4 = K_2$. Согласно доказанному в предыдущем образце, отсюда следует, что $[M_j] = 0$; таким образом, $[M^k] = 0$.

5. Доказательство соотношения $K_1 \subset K_5$. Пусть $M^k \in K_1$, и пусть L^{k+1} — многообразие с краем $M^k + M_1^k$, где M_1^k — ориентируемое многообразие. Построим в L^{k+1} ориентированное подмногообразие A^k , слу-

жащее k -мерным (целочисленным) Δ -циклом Штифеля. Далее, построим в A^k подмногообразии B^{k-1} , служащее Δ -циклом $(\text{mod } 2)$ особенностей внешнего векторного поля на A^k в L^{k+1} . Вследствие ориентируемости M_1^k подмногообразия A^k и B^{k-1} можно выбрать так, чтобы ориентированным краем для A^k служило A^{k-1} и краем для B^{k-1} служило B^{k-2} . Поэтому $A^{k-1} \sim 0 \text{ (вн)}$ и $B^{k-2} \sim 0 \text{ mod } 2 \text{ (вн)}$, т. е. $M^k \in K_5$.

6. Следствия основной теоремы.

А. В алгебре \mathfrak{M} произведение неориентируемого элемента на ориентируемый элемент, отличный от нуля, есть неориентируемый элемент.

Это следует, например, из равенства $K_1 = K_3$.

В. Если $M^k \sim 0 \text{ mod } 2 \text{ (вн)}$ и $2M^k \sim 0 \text{ (вн)}$, то $M^k \sim 0 \text{ (вн)}$.

Доказательство. Пусть L^{k+1} — ориентированное многообразие с краем $2M^k$ и M^{k+1} — неориентируемое замкнутое многообразие, в которое превращается многообразие L^{k+1} при естественном отождествлении двух экземпляров многообразия M^k , составляющих его край. M^k служит k -мерным Δ -циклом Штифеля многообразия M^{k+1} и обладает в M^{k+1} внешним векторным полем без особенностей. Следовательно, $M^{k+1} \in K_4$, и, так как $K_4 = K_5$, то $M^k \sim 0 \text{ (вн)}$.

С. В \mathfrak{S}^k нет элементов конечного порядка, кратного 4.

Доказательство. Пусть $4mM^k \sim 0 \text{ (вн)}$. Положим $M_1^k = 2mM^k$. Тогда $M_1^k \sim 0 \text{ mod } 2 \text{ (вн)}$, $2M_1^k \sim 0 \text{ (вн)}$. Следовательно, $M_1^k \sim 0 \text{ (вн)}$, и $4m$ не есть порядок многообразия M^k .

Коломенский педагогический
институт

Поступило
20 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Рохлин, ДАН, 89, 789 (1953). ² R. Thom, Comm. Math. Helv., 28, 17 (1954). ³ A. Dold, Math. Zs., 65, 25 (1956).

Е. Т. СМОРКАЧЕВ

НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ ЛОКАЛЬНЫХ НОМОГРАММ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 30 XI 1957)

В работах ^(1,2) показано, что любая достаточно гладкая в точке x_0, y_0 функция $z = f(x, y)$, такая, что $f'_x(x_0, y_0) \neq 0$, $f'_y(x_0, y_0) \neq 0$, номографируется в окрестности этой точки с точностью до малых 6-го порядка. При этом величины $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_3$ — коэффициенты в строках определителя Массо, осуществляющего это номографирование, остаются произвольными.

В работе ⁽³⁾ доказано, что при $f'_x(x_0, y_0) \neq 0$, $f'_y(x_0, y_0) \neq 0$, $P(x_0, y_0) \neq 0$, где $P(x, y)$ — номографический инвариант Сен-Робера, можно всегда так подобрать значения коэффициентов $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_3$, что $z = f(x, y)$ будет локально номографироваться с точностью до малых 5-го порядка номограммой Коши.

В настоящей заметке, по аналогии с ⁽³⁾, рассматриваются вопросы о номографировании функции $z = f(x, y)$ с точностью до малых 6-го порядка номограммой с одной прямолинейной шкалой и о номографировании с точностью до малых 6-го порядка номограммой Кларка.

Теорема 1. Достаточно гладкая в точке x_0, y_0 функция $z = f(x, y)$ такая, что $f'_x(x_0, y_0) \neq 0$, $f'_y(x_0, y_0) \neq 0$, $P(x_0, y_0) \neq 0$, представляется в окрестности этой точки с точностью до малых 6-го порядка номограммой с прямолинейной шкалой x (шкалой y).

Доказательство проведем для случая шкалы x . Положим, что подходящим допустимым преобразованием ⁽²⁾ функция $z = f(x, y)$ приведена к виду

$$Z = F(X, Y) = X + Y + XY(X - Y)(q_{00} + q_{10}X + \dots + q_{03}Y^3) + o(\rho^6), (1)$$

где $\rho = \sqrt{X^2 + Y^2}$.

Подставляя Z из этой формулы в определитель

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1X + a_2X^2 + \dots & 1 + \alpha_1X + \alpha_2X^2 + \dots & 1 \\ b_1X + b_2Y^2 + \dots & -1 + \beta_1Y + \beta_2Y^2 + \dots & 1 \\ \frac{1}{2}Z + c_3Z^3 + \dots & \gamma_2Z^2 + \gamma_3Z^3 + \dots & 1 \end{vmatrix} \quad (2)$$

и приравнявая в разложении Δ по степеням X, Y все коэффициенты при членах порядка, меньшего 6, к нулю, получим известные формулы Крейнса и Айзенштат для a_1, \dots, γ_4 .

Потребуем теперь, чтобы носителем шкалы X была прямая. Пусть уравнение носителя шкалы X в плоскости номограммы $\zeta O \eta$ имеет вид

$$\eta = k\zeta + d. \quad (3)$$

Очевидно, тогда должны выполняться соотношения между коэффициентами разложений в первой строке определителя Δ

$$\alpha_i = ka_i, \quad i \leq 4. \quad (4)$$

Исключая k из уравнений (4), находим

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}, \quad \frac{a_1}{a_3} = \frac{\alpha_1}{\alpha_3}, \quad \frac{a_1}{a_4} = \frac{\alpha_1}{\alpha_4}, \quad \frac{a_2}{a_3} = \frac{\alpha_2}{\alpha_3}. \quad (5)$$

Подставляя в (5) выражения требуемых коэффициентов через $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_3$ из формул Крейнса (2), можно написать систему 4 уравнений с 4 неизвестными $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_3$:

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= 1/2 \alpha_1^2, \\ -1/4 \alpha_1^3 - 4\gamma_3 - 1/2 \alpha_1 \beta_2 + 2/3 q_{00} \alpha_1 + 10/3 q_{10} - 4/3 q_{01} &= 0, \\ -1/8 \alpha_1^4 - 2\alpha_1 \gamma_3 - 1/4 \alpha_1^2 \beta_2 + 1/3 q_{00} \alpha_1^2 + 5/3 \alpha_1 q_{10} - 2/3 \alpha_1 q_{01} &= 0, \\ -1/8 \alpha_1^4 - 2\alpha_1 \gamma_3 - 1/4 \alpha_1^2 \beta_2 + 2/3 q_{00} \alpha_1^2 + 4/3 q_{00} \beta_2 + 4/3 \alpha_1 q_{10} + \\ + 1/6 \alpha_1 q_{01} + 4q_{20} + q_{02} - 3q_{11} - 3q_{00}^2 &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Если $q_{00} = -1/4 P(x_0, y_0) x'_0 y'_0$ (3) отлично от нуля, т. е. $P(x_0, y_0) \neq 0$, то система (6) совместна и обладает единственным решением:

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = 0, \quad \beta_2 = 3/4 \frac{3q_{00}^2 + 3q_{11} - 4q_{20} - q_{02}}{q_{00}}, \quad \gamma_3 = 5/6 q_{10} - 1/3 q_{01}.$$

Так как $\alpha_1 = 1$, то $k = 0$ и, кроме того, $d = 1$. Найденные значения $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_3$ подставляем теперь в формулы Крейнса и вычисляем коэффициенты $\alpha_1, \dots, \gamma_4$, необходимые для номографирования до малых 6-го порядка. Коэффициент α_5 находится по формуле (4).

Аналогично проводится доказательство для прямолинейной шкалы Y .

Известно (3), что q_{ik} из (1) выражаются через номографические инварианты $S(k, m), P, M$. Выражая необходимые коэффициенты из определителя (2) через эти инварианты, мы можем строить этот определитель по функции $z = f(x, y)$, минуя предварительное приведение ее к виду (1).

Для случая прямолинейной шкалы X эти коэффициенты имеют вид

$$a_1 = 1, \quad b_1 = 1, \quad \alpha_1 = 0, \quad \beta_1 = 0, \quad a_2 = 0, \quad b_2 = 0,$$

$$\alpha_2 = 0, \quad \beta_2 = 1/4 \frac{S(2,0) + S(1,1) - (P\bar{M})^2}{P\bar{M}} x_0'^2,$$

$$\gamma_2 = -1/16 \frac{S(2,0) + S(1,1) + 3(P\bar{M})^2}{P\bar{M}} x_0'^2,$$

$$a_3 = 1/24 \frac{S(2,0) + S(1,1) + 5(P\bar{M})^2}{P\bar{M}} x_0'^2,$$

$$b_3 = -1/24 \frac{5S(2,0) + 5S(1,1) + (P\bar{M})^2}{P\bar{M}} x_0'^2,$$

$$c_3 = -1/96 \frac{S(2,0) + S(1,1) - (P\bar{M})^2}{P\bar{M}} x_0'^2,$$

$$\alpha_3 = 0, \quad \beta_3 = -1/3 [S(1,0) + S(0,1)] x_0'^3, \quad \gamma_3 = 1/12 S(1,0) x_0'^3,$$

$$a_4 = 1/84 [6S(1,0) + S(0,1)] x_0'^3, \quad b_4 = 1/84 [22S(1,0) + 15S(0,1)] x_0'^3,$$

$$c_4 = 1/168 [S(1,0) + S(0,1)] x_0'^3, \quad \alpha_4 = 0,$$

$$\beta_4 = \left\{ -1/24 \left[\frac{S(2,0) + S(1,1) - (P\bar{M})^2}{P\bar{M}} \right]^2 + \right.$$

$$\left. + 1/48 [-S(2,0) + 3S(1,1) + 4S(0,2) + 13(P\bar{M})^2] \right\} x_0'^4,$$

$$\gamma_4 = \left\{ -1/768 \left[\frac{S(2,0) + S(1,1) - (P\bar{M})^2}{P\bar{M}} \right]^2 + \right.$$

$$\left. + 1/192 [S(2,0) - 3S(1,1) - 5(P\bar{M})^2] \right\} x_0'^4,$$

$$\begin{aligned}
a_5 &= \left\{ \frac{1}{480} \left[\frac{S(2,0) + S(1,1) - (P\bar{M})^2}{P\bar{M}} \right]^2 + \right. \\
&+ \left. \frac{1}{720} [7S(2,0) + 21S(1,1) - S(0,2) + 41(P\bar{M})^2] \right\} x_0'^4, \\
b_5 &= \left\{ \frac{1}{30} \frac{S(2,0) + S(1,1) - (P\bar{M})^2}{P\bar{M}} \right\}^2 + \\
&+ \frac{1}{720} [52S(2,0) + 6S(1,1) - 31S(0,2) - 124(P\bar{M})^2] \left\} x_0'^4, \\
c_5 &= \left\{ -\frac{7}{7680} \left[\frac{S(2,0) + S(1,1) - (P\bar{M})^2}{P\bar{M}} \right]^2 - \right. \\
&- \left. \frac{1}{1440} [8S(2,0) + 9S(1,1) + S(0,2) + 4(P\bar{M})^2] \right\} x_0'^4,
\end{aligned}$$

Здесь $M = -f'_y/f'_x$, $\bar{M} = 1/M$. Находим значение $x_0' = 1/f'_x(x_0, y_0)h_1$, где $h_1 \neq 0$ — произвольное число.

Теорема 2. Если $P(x_0, y_0) = 0$, но $P(x, y) \neq 0$ в любой окрестности x_0, y_0 , то номографирование до малых 6-го порядка с прямой шкалой X возможно при условии

$$S(2,0) + S(1,1) + (P\bar{M})^2 = 0. \quad (7)$$

Доказательство. В исключительном случае $q_{00} = P(x_0, y_0) = 0$ система уравнений (6) имеет вид

$$\begin{aligned}
\alpha_2 &= \frac{1}{2}\alpha_1^2, \\
-1/4\alpha_1^3 - 4\gamma_3 - 1/2\alpha_1\beta_2 + 10/3q_{10} - 4/3q_{01} &= 0, \\
-1/8\alpha_1^4 - 2\alpha_1\gamma_3 + 1/4\alpha_1^2\beta_2 + 5/3\alpha_1q_{10} - 2/3\alpha_1q_{01} &= 0, \\
-1/8\alpha_1^4 - 2\alpha_1\gamma_3 - 1/4\alpha_1^2\beta_2 + 4/3\alpha_1q_{10} + 1/6\alpha_1q_{01} + 4q_{20} + q_{02} - 3q_{11} &= 0.
\end{aligned} \quad (8)$$

Заметив, что условие (7) тождественно условию $4q_{20} + q_{02} - 3q_{11} = 0$, заключаем, что при выполнении условия (7) система (8) совместна и обладает решением

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = 0, \quad \gamma_3 = 5/6q_{10} - 1/3q_{01}, \quad \beta_2 \text{ произвольно.}$$

Теорема доказана.

Аналогично можно доказать эту теорему для случая прямой шкалы Y .

Теорема 3. Достаточно гладкая в точке x_0, y_0 функция $z = f(x, y)$ такая, что $f'_x(x_0, y_0) \neq 0$, $f'_y(x_0, y_0) \neq 0$, $P(x_0, y_0) \neq 0$, и для которой в этой точке

$$[S(2,0) - S(0,2)]\bar{M}P + [S^2(1,0) - S^2(0,1)] + (4\bar{M}P)^3 = 0, \quad (9)$$

представляется в окрестности x_0, y_0 с точностью до малых 6-го порядка номограммой Кларка.

Доказательство. Уравнение общего носителя для шкал X и Y в плоскости $\zeta O \eta$ будем искать в виде

$$A_{11}\xi^2 + 2A_{12}\xi\eta + A_{22}\eta^2 + 2A_{13}\xi + 2A_{23}\eta + 1 = 0. \quad (10)$$

Пусть ξ и η принимают следующие значения: для шкалы X $\xi = a_1X + a_2X^2 + a_3X^3 + a_4X^4$, $\eta = 1 + \alpha_1X + \alpha_2X^2 + \alpha_3X^3 + \alpha_4X^4$, для шкалы Y $\xi = b_1Y + b_2Y^2 + b_3Y^3 + b_4Y^4$, $\eta = -1 + \beta_1Y + \beta_2Y^2 + \beta_3Y^3 + \beta_4Y^4$. Подставляя значения ξ и η шкалы X , а затем шкалы Y в уравнение (10) и приравнявая каждый раз все коэффициенты при членах до 4-го порядка включительно к нулю, мы получим 10 уравнений с 9 неизвестными $A_{11}, A_{12}, A_{22}, A_{13}, A_{23}, \alpha_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_3$. Эта система имеет вид

$$\begin{aligned}
& A_{22} + 2A_{23} + 1 = 0, \quad A_{22} - 2A_{23} + 1 = 0, \quad A_{12} + A_{13} - \alpha_1 = 0, \\
& -A_{12} + A_{13} + \alpha_1 = 0, \quad A_{11} + 2(\alpha_1^2 - \alpha_2) = 0, \quad A_{11} + 2(\alpha_1^2 + \beta_2) = 0, \\
& A_{11}\alpha_1 + 2\alpha_1^3 - \alpha_1\alpha_2 + \alpha_1\beta_2 + 8\gamma_3 - \frac{4}{3}q_{00}\alpha_1 - \frac{20}{3}q_{10} + \frac{8}{3}q_{01} = 0, \\
& -A_{11}\alpha_1 - 2\alpha_1^3 + \alpha_1\alpha_2 - \alpha_1\beta_2 - 8\gamma_3 - \frac{4}{3}q_{00}\alpha_1 - \frac{8}{3}q_{10} + \frac{20}{3}q_{01} = 0, \\
& -\frac{1}{6}\alpha_1^4 + \frac{7}{2}\alpha_1^2\alpha_2 + \frac{2}{3}\alpha_1^2\beta_2 - \frac{11}{3}\alpha_1^2q_{00} - \frac{1}{12}A_{11}\alpha_1^2 + 4\alpha_1\gamma_3 - \\
& -\frac{7}{3}\alpha_2^2 + \frac{1}{3}\alpha_2\beta_2 - \frac{8}{3}\alpha_1q_{10} - \frac{1}{3}\alpha_1q_{01} + \frac{2}{3}\alpha_2q_{00} - \frac{8}{3}\beta_2q_{00} + \\
& + \frac{5}{3}A_{11}\alpha_2 + \frac{1}{3}A_{11}\beta_2 + 6q_{00}^2 - 2A_{11}q_{00} - 8q_{20} - 2q_{02} + 6q_{11} = 0, \\
& -\frac{1}{6}\alpha_1^4 - \frac{2}{3}\alpha_1^2\alpha_2 - \frac{7}{2}\alpha_1^2\beta_2 + \frac{11}{3}\alpha_1^2q_{00} - \frac{1}{12}A_{11}\alpha_1^2 + 4\alpha_1\gamma_3 - \\
& -\frac{7}{3}\beta_2^2 + \frac{1}{3}\alpha_2\beta_2 - \frac{1}{3}\alpha_1q_{10} - \frac{8}{3}\alpha_1q_{01} - \frac{8}{3}\alpha_2q_{00} + \frac{2}{3}\beta_2q_{00} - \\
& -\frac{1}{3}A_{11}\alpha_2 - \frac{5}{3}A_{11}\beta_2 + 6q_{00}^2 + 2A_{11}q_{00} + 2q_{20} + 8q_{02} - 6q_{11} = 0.
\end{aligned} \tag{11}$$

Учитывая тождественность условия (9) условию $\frac{7}{2}(q_{10}^2 - q_{01}^2) + 12q_{00}^2 - 6q_{00}(q_{20} - q_{02}) = 0$, замечаем, что при выполнении условия (9) система (11) совместна и обладает единственным решением

$$A_{11} = 2(\alpha_2 - \alpha_1^2), \quad A_{12} = \alpha_1, \quad A_{22} = -1, \quad A_{13} = 0, \quad A_{23} = 0,$$

$$\alpha_1 = -\frac{7}{2} \frac{q_{10} - q_{01}}{q_{00}},$$

$$\alpha_2 = -\beta_2 = \frac{49}{4} \frac{(q_{10} - q_{01})^2}{q_{00}^2} - \frac{15}{2} \frac{q_{20} + q_{02}}{q_{00}} + 9 \frac{q_{11}}{q_{00}}, \quad \gamma_3 = \frac{1}{4}(q_{10} + q_{01}).$$

Найденные значения $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_3$ подставляем в формулы Крейнса и вычисляем коэффициенты a_1, \dots, γ_4 , необходимые для номографирования до малых 6-го порядка. α_5 и β_5 находятся из условия, что в формуле (10) при новых уже ξ и η коэффициенты при членах 5-го измерения равны нулю. Теорема доказана.

Теорема 4. Если $P(x_0, y_0) = 0$, но $P(x, y) \neq 0$ в любой окрестности x_0, y_0 , то номографирование до малых 6-го порядка по Кларку возможно при следующих условиях: 1) инварианты Битнер равны нулю; 2) $S(2,0) + 2S(1,1) + S(0,2) + 2(PM)^2 = 0$; 3) $P_x \neq 0, P_y \neq 0$.

Доказательство. Рассмотрим систему (11'), полученную из (11) при $q_{00} = 0$. Выполнение первого условия теоремы означает ⁽³⁾, что $q_{10} = q_{01}$. Второе условие тождественно условию $5q_{20} + 5q_{02} - 6q_{11} = 0$. Третье условие теоремы, учитывая связь между $P(X, Y)$ и $P(x, y)$ и их производными, а также лемму 3 из ⁽³⁾, означает, что $q_{10} = q_{01} \neq 0$. Отсюда следует, что при выполнении условий теоремы система (11) совместна и обладает следующими решениями:

$$A_{11} = 2(\alpha_2 - \alpha_1^2), \quad A_{12} = \alpha_1, \quad A_{22} = -1, \quad A_{13} = 0, \quad A_{23} = 0,$$

$$\alpha_1 = \frac{6q_{11} - 8q_{20} - 2q_{02}}{q_{10}} = \frac{2q_{20} + 8q_{02} - 6q_{11}}{q_{01}}, \quad \beta_2 = -\alpha_2,$$

$$\gamma_3 = \frac{1}{2}q_{10} = \frac{1}{2}q_{01}, \quad \alpha_2 \text{ произвольно.}$$

Теорема доказана.

Проблемы, решенные в настоящей заметке, а также в работе ⁽³⁾, были поставлены перед автором С. В. Смирновым и решались под его научным руководством. Пользуясь случаем, приношу С. В. Смирнову глубокую благодарность.

Хабаровский государственный
педагогический институт

Поступило
29 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Крейнс, Н. Д. Айзенштат, ДАН, 95, № 6, 1137 (1954).
² М. А. Крейнс, Н. Д. Айзенштат, Матем. сборн., 37 (79), 2, 337 (1955).
³ Е. Т. Сморгачев, ДАН, 113, № 4, 762 (1957).

Ч. ФОЯШ, Г. ГУССИ и В. ПОЕНАРУ

ОБОБЩЕННЫЕ РЕШЕНИЯ КВАЗИЛИНЕЙНОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ В БАНАХОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 26 XI 1957)

1. Рассматривается уравнение

$$\frac{dx(t)}{dt} = A(t)x(t) \quad (1)$$

в пространстве Банаха X , где $A(t)$ — линейные замкнутые операторы с плотными в X областью $D_{A(t)}$, удовлетворяющие условию:

С I. Существуют последовательности J_n идемпотентных операторов такие, что $J_n J_m = 0$ при $n \neq m$ и, кроме того:

- 1) $I = J_1 + J_2 + \dots + J_n + \dots$ (ряд сходится сильно).
- 2) $J_n A(t) \subseteq A(t) J_n$ ($t \in (a, b)$), $n = 1, 2, \dots$
- 3) $A(t) J_n$ ограничен в $X_{(n)} = J_n(X)$.
- 4) $A(t) J_n$ непрерывен по норме в $X_{(n)}$ для $t \in (a, b)$, $n = 1, 2, \dots$

Возможно, что задача Коши для уравнения (1) не имеет решения при всех начальных условиях $y_0 \in X$. Рассмотрим пространство \mathfrak{X} последовательностей $x = \{x_n\}$, где $x_n \in X_{(n)}$, с семейством полунорм

$$\rho_{n_1, n_2, \dots, n_k}(x) = \sup(\|x_{n_1}\|, \dots, \|x_{n_k}\|),$$

где (n_1, \dots, n_k) — любая конечная совокупность натуральных чисел; соответствие $x \rightarrow \{J_n x\} = \tilde{x}$ является непрерывным изоморфизмом от X на $\tilde{X} \subset \mathfrak{X}$ (\mathfrak{X} является замыканием \tilde{X}).

Присоединим к уравнению (1) уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \tilde{A}(t)x(t), \quad (1')$$

где $\tilde{A}(t)\{x_n\} = \{A(t)x_n\}$ — продолжение $A(t)$ в \mathfrak{X} по непрерывности.

Теорема 1. 1) Задача Коши для уравнения (1') имеет решение, и притом единственное в (a, b) , для любых начальных данных из \mathfrak{X} .

2) Задача Коши корректна в \mathfrak{X} , т. е. на любом содержащемся в (a, b) замкнутом интервале решение зависит непрерывно от начального значения равномерно относительно t .

3) Если $x(t)$ — решение задачи Коши для (1), $x(c) = x_0$, то $\tilde{x}(t)$ — решение задачи Коши для (1') $\tilde{x}(c) = \tilde{x}_0$.

Отсюда следует, что задача Коши для (1) имеет не более одного решения и что это решение непрерывно зависит от начальных данных, если рассматривать ее в \mathfrak{X} . Если начальное значение принадлежит \tilde{X} , то решение задачи Коши для (1') является обобщенным решением для (1).

Введем следующее условие:

С II. Существует функция $\gamma(t)$, суммируемая на любом интервале $[a_1, b_1] \subset (a, b)$, такая, что для любого $\varepsilon > 0$ $[\varepsilon I - A(t)]^{-1}$ существует,

определено на всем X и удовлетворяет неравенству*

$$\|[\varepsilon I - A(t)]^{-1}\| < \frac{1}{\varepsilon - \gamma(t)}, \quad \varepsilon > \gamma(t), \quad t \in (a, b).$$

Теорема 2. Если $A(t)$ удовлетворяет условию С II, то:

1) Решение задачи Коши для (1') принимает значения в \tilde{X} для начальных значений из \tilde{X} .

2) Решение непрерывно в X для $t \geq c$.

3) Если $\tilde{x}(t)$ — решение задачи Коши для (1') такое, что $\tilde{x}(c) = \tilde{x}_0$, $x_0 \in X$, то для $t \geq c$ $\|x(t)\| \leq \|x_0\| \exp \left[\int_c^t \gamma(\tau) d\tau \right]$.

Следствие 1. 1) Решение задачи Коши для (1') с начальными условиями в X и рассматриваемое в X является обобщенным решением задачи Коши для (1) в смысле С. Л. Соболева (2).

2) Обобщенная задача Коши корректна.

Обозначим $T(t, s)x$ ($t \geq s$) обобщенное решение задачи Коши такое, что $T(t, s)x \rightarrow x$ при $t \rightarrow s + 0$.

Следствие 2. 1) $T(t, s)T(s, \gamma) = T(t, \gamma)$, $t \geq s \geq \gamma$.

2) $T(t, s)$ сильно непрерывно на треугольнике $t, s \in (a, b)$; $t \geq s$.

3) $\|T(t, s)\| \leq \exp \left[\int_s^t \gamma(\tau) d\tau \right]$.

4) Если $x_0 \in \bigcup_{N=1}^{\infty} \sum_{n=1}^N X_{(n)}$, то $T(t, s)x_0$ является решением задачи Коши для (1).

В построении Като (1) множество $\{x\}$, для которого $T(t, s)x$ является решением для (1), совпадает с $D_{A(0)} = D_{A(t)}$. В нашем случае возможно,

что $D_{A(t)} \neq D_{A(0)}$, но всегда $\bigcup_{N=1}^{\infty} \sum_{n=1}^N X_{(n)} \subset D_{A(0)}$, причем часто включение является строгим.

Введем следующее условие:

С III. Пусть выполнено условие С II и $\gamma(t) \leq \gamma < \infty$ и пусть γ_n — наименьшее число такое, что:

1) $[\varepsilon I - A_{(n)}(t)]^{-1}$ существует в $X_{(n)}$ и определен на всех $X_{(n)}$ при $\varepsilon > \gamma_n$ ($A_n(t)$ является сужением $A(t)$ на $X_{(n)}$).

2) $\|[\varepsilon I - A_{(n)}(t)]^{-1}\| \leq \frac{1}{\varepsilon - \gamma_n}$, $t \in (a, b)$.

Пусть, кроме того, $M_{(n)} = \max_{t \in (a, b)} \|A_{(n)}(t)\|$.

Тогда $\sum_{n=1}^{\infty} M_{(n)} e^{t\gamma_n} < \infty$.

Существуют операторы, удовлетворяющие этим условиям. Например, если X — пространство Гильберта и $A(t) = B(t)N$, где N — нормальный неограниченный оператор, спектр которого находится в угле, меньшем π , причем отрицательная полуось Ox служит биссектрисой этого угла, а $B(t)$ — строго положительный оператор, непрерывный по норме и такой, что $B(t)N \subseteq NB(t)$, то условие С III выполнено (3).

Теорема 1'. Если условие С III выполнено, $T(t, s)x$ является решением задачи Коши для (1) при $x \in X$, $t > s$.

Этот результат аналогичен свойству, имеющему место для некоторых параболических уравнений И. Г. Петровского (4).

2. Рассмотрим уравнение

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + f(t, x). \quad (2)$$

* Случай $\gamma(t) = \gamma$ см. (1).

Предположим, что $A(t)$ удовлетворяет условию С II и что $f(t, x)$ — непрерывное отображение $(a, b) \times X$ в X . Тогда любое решение задачи Коши для (2) $x(s) = x_0, x_0 \in X$, будет решением * уравнения

$$x(t) = T(t, s)x_0 + \int_s^t T(t, \tau)f(\tau, x(\tau))d\tau, \quad (3)$$

и, наоборот, любое решение этого уравнения является решением задачи Коши для уравнения

$$\frac{dx(\tilde{t})}{d\tilde{t}} = \tilde{A}(\tilde{t})\tilde{x}(\tilde{t}) + \tilde{f}(\tilde{t}, \tilde{x})$$

из \mathfrak{X} (очевидно, \tilde{f} определено только на $(a, b) \times \tilde{X}$). Естественно рассматривать решение (3) как обобщенное решение для (2).

Теорема 3. Пусть $s \in (a, b)$ и S — шар в X с центром в x_0 . Если $f(t, x)$ определено и непрерывно на $(a, b) \times S$ и $f(t, x) = f_1(t, x) + f_2(t, x)$, где $f_1(t, x)$ компактно и $\|f_2(t, x) - f_2(t, y)\| \leq K(t)\omega(\|x - y\|)$; $K(t)$ суммируема на (a, b) и $\omega(z)$ — функция типа Осгуда ^(6,7), то существует интервал $[s, b) \subset (a, b)$, в котором (3) имеет по крайней мере одно решение $x(s) = x_0$. Если $f_1 \equiv 0$, это решение единственно.

При доказательствах использовалась следующая лемма.

Лемма 1. Пусть C — пространство непрерывных на $[0, T]$ функций со значениями в X и F — отображение ограниченного замкнутого множества $M \subset C$ в себя, удовлетворяющее для $u, v \in M$ условию

$$\|Fu(t) - Fv(t)\| \leq \int_0^t K(\tau)\omega(\|u(\tau) - v(\tau)\|)d\tau,$$

где $K(t)$ суммируема на $[0, T]$; $\omega(z)$ — функция типа Осгуда. Тогда уравнение $u = Fu$ имеет решение в M , и притом единственное **.

Теорема 4. В условиях теоремы 3, если $f(t, u)$ удовлетворяет на $(a, b) \times X$ условию $\|f(t, x)\| \leq \bar{K}(t)\bar{\omega}(\|x\|)$, где $\bar{K}(t)$ суммируема на любом интервале $[a_1, b_1] \subset (a, b)$ и $\bar{\omega}(z)$ — функция типа Винтнера, то решение уравнения (3) продолжимо на все $[c, b)$ (b может быть бесконечным).

Заметим, что теоремы 3 и 4 имеют место и когда $T(t, s)$ удовлетворяет условиям 1) и 2) следствия 2, и поэтому в этом случае включаются и обобщенные решения из ⁽⁵⁾.

Предположим для простоты, что в условии С II $\gamma(t) = \gamma$. Тогда:

Следствие 3. Если в условиях теоремы 4 $\bar{K}(t)$ суммируема на (a, b) , то:

1) Если $b < \infty$, решение равномерно ограничено на $[c, b]$.

2) Если $b = \infty$ и $\gamma \leq 0$, решение равномерно ограничено на $[c, \infty)$.

3) Если $b = \infty$ и $\gamma < \infty$, решение стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$ (каковы бы ни были начальные условия).

Следствие 4. 1) Если в условиях теоремы 4 $f_1 \equiv 0$, то задача Коши корректна.

2) Если, кроме того, $K(t)$ суммируема на всем (a, b) , то обобщенная задача Коши корректна равномерно относительно $c \in [a_1, b_1] \subset (a, b)$.

3) Если $b = \infty$ и $\gamma \leq 0$, решение обобщенной задачи Коши устойчиво по Ляпунову.

* Это не всегда имеет место в условиях Като ⁽⁵⁾.

** Эта лемма позволяет расширить теорему о неподвижной точке Красносельского ⁽⁸⁾ и доказывается при помощи леммы I. 1 из ⁽⁶⁾; последняя в более частном виде была также получена Красносельским ⁽⁹⁾.

3. Предположим, что $A(t) = A$.

Теорема 5. Пусть выполнены условия теоремы 3 и условия:

1) При $u \in D_A$ $f(t, u) \in D_A$.

2) $Af(t, u(t))$ непрерывно для любого непрерывного $u(t) \in D_A$.

3) $\|Af(t, u) - Af(t, v)\| \leq K_1(t) \omega_1(\|Au - Av\|)$, где $u, v \in D_A$, $K_1(t)$ суммируема, $\omega_1(z)$ — функция типа Оsgуда.

Тогда любое решение обобщенной задачи Коши для (2) является решением в обычном смысле.

С небольшими изменениями теорема имеет место и если $A(t)$ зависит от t , но удовлетворяются условия Като (¹); однако, как легко видеть (⁵), такая теорема неэффективна.

Теорема 6. Пусть в условиях теоремы 2:

1) $f_t(t, u)$ существует и непрерывна.

2) $f(t, u)$ имеет непрерывный дифференциал Фреше $f_u(t, u)$.

Тогда задача Коши для (2) имеет единственное решение на достаточно малом интервале при начальных условиях из X .

Эта теорема является улучшением теоремы из (⁵) в случае, если $A(t)$ не зависит от t . Теоремы 5 и 6 имеют место и в том случае, если $T(t)$ — сильно непрерывная подгруппа и $T(t) \rightarrow I$, следовательно, если A удовлетворяет общему условию Миадеры Филиппа (¹⁰).

Поступило
7 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Като, J. Math. Soc. Japan, 5, № 2 (1953). ² С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ³ С. Foiaş, G. Gussi, V. Роепару, Trans. Am. Math. Soc. 89, № 2 (1957). ⁴ И. Г. Петровский, Бюлл. МГУ, секц. А, 1, № 7 (1938). ⁵ М. А. Красносельский, С. П. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 111, № 1 (1956). ⁶ С. Foiaş, G. Gussi, V. Роепару, Math. Nachr., 15, Н. 2 (1956). ⁷ Г. Гусси, В. Роепару, К. Фояш, ДАН, 112, № 3 (1957). ⁸ М. А. Красносельский, Усп. матем. наук, 10, в. 1 (63) (1955). ⁹ М. А. Красносельский, Тр. семинара по функциональному анализу Воронежск. гос. унив., 1957. ¹⁰ I. Miyadera, Tôhoku Math. J., (2), 4 (1952).

С. А. ЧУНИХИН

О ПЕРЕСТАНОВОЧНОСТИ ФАКТОРОВ В П-ФАКТОРИЗАЦИЯХ
КОНЕЧНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 7 XII 1957)

§ 1. В работах ^(1,2) нами была введена так называемая П-факторизация конечных групп, причем было показано, что каждая конечная группа допускает определенным образом такого рода факторизации. В настоящей работе устанавливается, что среди П-факторизаций конечных групп всегда существуют П-факторизации с попарно перестановочными факторами. Тем самым теорема 2 работ ^(1,2) получает свое естественное усиление.

§ 2. Мы будем в настоящей статье пользоваться определениями и обозначениями, введенными в ^(1,2). В частности, \mathfrak{G} обозначает некоторую конечную группу порядка g . Если n, n_1 и n/n_1 — натуральные числа и $(n_1, n/n_1) = 1$, то n_1 назовем силовским делителем числа n .

Лемма 1. Пусть h является некоторым приведенным П-цельноблочным делителем порядка g группы \mathfrak{G} и пусть \mathfrak{A} — некоторая подгруппа порядка a группы \mathfrak{G} . Тогда $b = (a, h)$ будет некоторым приведенным П-цельноблочным делителем a .

Лемма 2. Если $t = h_1 h_2 \dots h_t$ — наибольший П-делитель числа g и h_1, h_2, \dots, h_t — приведенные П-цельноблочные делители g , то h_1, h_2, \dots, h_t попарно взаимно просты.

Лемма 3. Пусть t и h_1, h_2, \dots, h_t — те же, что и в лемме 2. Если $\alpha_i = (a, h_i)$, $i = 1, 2, \dots, t$, то $\alpha = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_t$ будет наибольшим П-делителем порядка a подгруппы \mathfrak{A} , а числа $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_t$ будут попарно взаимно простыми приведенными П-цельноблочными делителями a .

Лемма 4. Если подгруппы \mathfrak{A} и \mathfrak{B} группы \mathfrak{G} перестановочны и наибольшие П-делители их порядков делят силовский делитель v числа g , то наибольший П-делитель порядка подгруппы \mathfrak{AB} тоже делит v .

Лемма 5. Пусть $\mathfrak{G} = \mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2 \dots \mathfrak{A}_r$, где $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \dots, \mathfrak{A}_r$ — попарно перестановочные подгруппы соответственно порядков a_1, a_2, \dots, a_r . Пусть наибольший П-делитель a_p порядка подгруппы \mathfrak{A}_p делит П-делитель s числа g , причем s взаимно просто с каждым из чисел $a_1, a_2, \dots, a_{p-1}, a_{p+1}, \dots, a_r$. Тогда $a'_p = s$.

Лемма 6. Пусть нормальный делитель \mathfrak{S} группы \mathfrak{G} содержит подгруппу \mathfrak{S}_1 и пусть все подгруппы \mathfrak{S} , сопряженные с \mathfrak{S}_1 в \mathfrak{G} , будут сопряжены с \mathfrak{S}_1 уже в \mathfrak{S} . Тогда $\mathfrak{G} = \mathfrak{B}\mathfrak{S}$, где \mathfrak{B} — нормализатор подгруппы \mathfrak{S}_1 в \mathfrak{G} .

§ 3. Теорема. Пусть t является наибольшим П-делителем порядка g группы \mathfrak{G} . Тогда всякому представлению числа t в виде произведения $t = h_1 h_2 \dots h_t$, где каждый из множителей h_1, h_2, \dots, h_t является некоторым приведенным П-цельноблочным делителем порядка g группы \mathfrak{G} , соответствует представление \mathfrak{G} в виде произведения $\mathfrak{G} = \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \dots \mathfrak{H}_t$, где $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \dots, \mathfrak{H}_t$ — некоторые такие попарно перестановочные подгруппы \mathfrak{G} , что наибольшими П-делителями их порядков будут соответственно числа h_1, h_2, \dots, h_t .

Приведем основные моменты доказательства теоремы. Допустим, что существуют группы, для которых теорема не выполняется. Выберем среди таких групп группу \mathfrak{G} , имеющую наименьший порядок g . Тогда существует такое непустое множество простых чисел Π и такое пред-

ставление числа m в виде $m = h_1 h_2 \dots h_t$, требуемом теоремой, что ему не соответствует искомой факторизации группы \mathfrak{G} . Из этого следует, что g является Π -составным числом и что $g > 1$ и $t > 1$.

Рассмотрим главный ряд

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_0 \supset \mathfrak{G}_1 \supset \dots \supset \mathfrak{G}_\lambda = \mathfrak{E} \tag{1}$$

группы \mathfrak{G} (\mathfrak{E} — единичная подгруппа).

Относя \mathfrak{G} к специальным группам, замечаем, что если бы все члены ряда (1) были специальными, то и сама \mathfrak{G} была бы специальной. Но тогда \mathfrak{G} , очевидно, допускала бы искомую факторизацию. Поэтому среди членов (1) существуют неспециальные группы. Выберем среди них такую $\mathfrak{G}_\mu = \mathfrak{M}$, индекс которой μ — наибольший. Так как \mathfrak{M} , по условию, неспециальна, то $\mathfrak{M} \neq \mathfrak{G}$, т. е. $\mu < \lambda$. Таким образом, $\mathfrak{G}_{\mu+1} = \mathfrak{N}$ существует.

Обозначим порядок \mathfrak{N} через n . Тогда порядок \mathfrak{M} будет иметь вид ωn . Представим n в виде $n = n_1 n_2$, где n_2 — наибольший делитель n , взаимно простой с ω . Так как \mathfrak{N} — специальная группа, то $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2$, где \mathfrak{N}_1 и \mathfrak{N}_2 — подгруппы соответственно порядков n_1 и n_2 . Но $(n_1, n_2) = 1$, поэтому \mathfrak{N}_2 будет инвариантной в \mathfrak{G} . Так как \mathfrak{N}_2 — специальная группа и $(\omega n_1, n_2) = 1$, то, в силу теоремы Шура — Цассенхауза, \mathfrak{M} имеет подгруппу \mathfrak{M}_1 порядка ωn_1 , причем все подгруппы порядка ωn_1 из \mathfrak{M} сопряжены с \mathfrak{M}_1 в \mathfrak{M} .

1) \mathfrak{M}_1 неинвариантна в \mathfrak{G} . Применяя к \mathfrak{M} и \mathfrak{M}_1 лемму 6, получаем $\mathfrak{G} = \mathfrak{B} \mathfrak{M}$, где \mathfrak{B} порядка ν является нормализатором \mathfrak{M}_1 в \mathfrak{G} . Но $\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_1 \mathfrak{N}_2$, отсюда $\mathfrak{G} = \mathfrak{B} \mathfrak{N}_2$. По лемме 3, $\varphi = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_t$, где $\varphi_i = (\nu, h_i)$, будет требуемым теоремой разложением наибольшего Π -делителя ν . Так как \mathfrak{M}_1 неинвариантна в \mathfrak{G} , то $\nu < g$ и теорема для \mathfrak{B} выполняется. Следовательно, $\mathfrak{B} = \mathfrak{F}_1 \mathfrak{F}_2 \dots \mathfrak{F}_t$, где подгруппы $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots, \mathfrak{F}_t$ попарно перестановочны и наибольшие Π -делители их порядков будут соответственно равны $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_t$.

Полагая $\nu_i = (n_2, h_i)$, убеждаемся на основании леммы 3, что $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_t$ будут попарно взаимно простыми силовскими делителями n_2 . Но \mathfrak{N}_2 — специальная группа, откуда заключаем, что $\mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N}'_1 \mathfrak{N}'_2 \dots \mathfrak{N}'_t$, где $\mathfrak{N}'_1, \mathfrak{N}'_2, \dots, \mathfrak{N}'_t$ — инвариантные подгруппы \mathfrak{G} с попарно взаимно простыми порядками, причем наибольшие Π -делители их порядков соответственно равны $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_t$. Но тогда $\mathfrak{G} = \mathfrak{B} \mathfrak{N}_2 = \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \dots \mathfrak{H}_t$, где $\mathfrak{H}_i = \mathfrak{F}_i \mathfrak{N}'_i$. Подгруппы $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \dots, \mathfrak{H}_t$, очевидно, попарно перестановочны, а при помощи лемм 2, 4 и 5 устанавливается, что наибольшие Π -делители их порядков соответственно равны h_1, h_2, \dots, h_t . Таким образом, для \mathfrak{G} получили факторизацию искомого вида. Получилось противоречие.

2) \mathfrak{M}_1 инвариантна в \mathfrak{G} . Подгруппа $\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_1 \mathfrak{N}_2$ — неспециальный нормальный делитель \mathfrak{G} , порядки \mathfrak{M}_1 и \mathfrak{N}_2 взаимно просты, \mathfrak{N}_2 специальна и инвариантна в \mathfrak{G} . Поэтому среди силовских подгрупп \mathfrak{M}_1 существует подгруппа \mathfrak{K} , неинвариантная в \mathfrak{G} . Обозначая теперь через \mathfrak{B} нормализатор \mathfrak{K} в \mathfrak{G} , получим, по лемме 6, что $\mathfrak{G} = \mathfrak{B} \mathfrak{M} = \mathfrak{B} \mathfrak{M}_1 \mathfrak{N}_2$.

Используя то, что $\mathfrak{M}/\mathfrak{M}$ является элементарной группой, а n_2 — наибольшим делителем n , взаимно простым с ω , можно дальше показать, что наибольший Π -делитель порядка \mathfrak{M}_1 будет делителем некоторого числа h_ρ из ряда h_1, h_2, \dots, h_t . Так как \mathfrak{K} неинвариантна в \mathfrak{G} , то $\mathfrak{B} \neq \mathfrak{G}$, и теорема для \mathfrak{B} выполняется. Отсюда, как и в (1), получаем факторизацию $\mathfrak{G} = \mathfrak{F}_1 \mathfrak{F}_2 \dots \mathfrak{F}_i \mathfrak{M}_1 \mathfrak{N}'_1 \mathfrak{N}'_2 \dots \mathfrak{N}'_t = \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \dots \mathfrak{H}_t$, где $\mathfrak{H}_1 = \mathfrak{F}_1 \mathfrak{N}'_1, \dots, \mathfrak{H}_{\rho-1} = \mathfrak{F}_{\rho-1} \mathfrak{N}'_{\rho-1}$, $\mathfrak{H}_\rho = \mathfrak{F}_\rho \mathfrak{N}_2 \mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{H}_{\rho+1} = \mathfrak{F}_{\rho+1} \mathfrak{N}_{\rho+1}, \dots, \mathfrak{H}_t = \mathfrak{F}_t \mathfrak{N}'_t$. Применяя опять леммы 2, 4 и 5, устанавливаем, что наибольшие Π -делители порядков $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \dots, \mathfrak{H}_t$ соответственно равны h_1, h_2, \dots, h_t . Получили противоречие.

Полученные противоречия доказывают теорему.

Поступило
2 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. А. Ч у н и х и н, ДАН, 108, № 3, 397 (1956). ² С. А. Ч у н и х и н. Матем. сборн., 43 (85), № 1 (1957).

А. П. ШАПИРО

О ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛИНОМАХ
РАЦИОНАЛЬНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ МАТРИЦ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 30 XI 1957)

Цель настоящей заметки — доказательство следующей теоремы:

Теорема. Для того чтобы неприводимый полином $f(x)$ третьей степени с рациональными коэффициентами был характеристическим полиномом рациональной симметричной матрицы, необходимо и достаточно, чтобы все его корни были вещественными.

В работах ⁽¹⁻³⁾ даны некоторые достаточные условия.

В работе ⁽²⁾ доказано, что для выполнения утверждения теоремы необходимо и достаточно существование в поле алгебраических чисел, порожденном корнем θ полинома $f(x)$, такого числа λ , что квадратичная форма

$$g = Sp \lambda (x\omega_1 + y\omega_2 + z\omega_3)^2,$$

где $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ — базис поля $R(\theta)$, эквивалентна (рационально) сумме трех квадратов. Для этого прежде всего необходимо, чтобы $DN(\lambda)$ (D — дискриминант поля $R(\theta)$) — дискриминант квадратичной формы g — был квадратом рационального числа. Впредь будем обозначать это условие $(*)$ и считать выполненным.

Согласно ⁽¹⁾ необходимыми и достаточными условиями рациональной эквивалентности квадратичных форм являются: а) их эквивалентность в поле вещественных чисел; б) эквивалентность в поле R_p p -адических чисел при любом p . В нашем случае а) означает положительность λ вместе с сопряженными.

Лемма 1. Если $(p) = \gamma_1\gamma_2\gamma_3$ в $K = R(\theta)$, т. е. при расширении R до R_p ($p \neq 2$) K_p распадается в прямую сумму трех полей, то достаточным p -адическим условием эквивалентности g сумме трех квадратов является взаимная простота λ и p .

Действительно, в этом случае $K_p = R_p^{(1)} + R_p^{(2)} + R_p^{(3)}$, а $g_p = \lambda x'^2 + \lambda_2 y'^2 + \lambda_3 z'^2$, где g_p — p -адическая форма, соответствующая форме g , а λ_i — составляющая λ , содержащаяся в $R_p^{(i)}$. Условие $(*)$ дает, что $\lambda_1\lambda_2\lambda_3$ — квадрат, и лемма доказывается рассмотрением случаев: λ_i — квадратичный вычет по идеалу γ_i ; λ_i — невычет.

Лемма 2. Если $(p) = \gamma_1\gamma_2^2$, т. е. K_p ($p \neq 2$) разлагается в прямую сумму $R_p^{(1)} + Q_p^{(2)}$, где $R_p^{(1)} \cong R_p$, а $Q_p^{(2)}$ — квадратичное разветвленное расширение R_p , то достаточным p -адическим условием для λ является делимость λ на γ_2 в нечетной степени.

Лемма 3. Если $(p) = \gamma_1\gamma_2$ (γ_1 — степени 1, γ_2 — степени 2) и $p \neq 2$, т. е. $K_p = R_p^{(1)} + Q_p^{(2)}$ ($Q_p^{(2)}$ здесь неразветвленное квадратичное расширение R_p), то достаточным условием эквивалентности g_p сумме трех квадратов является $(\lambda, p) = 1$.

Лемма 4. Пусть $p \neq 2$, 3. Если $(p) = \gamma^3$ или p не разлагается в K , что соответствует случаю, когда K_p — локальное поле третьей степени,

достаточным условием p -адической эквивалентности является: λ делится на γ (или на p) в четной степени.

Здесь нужно учесть легко доказываемое утверждение, что в локальном поле третьей степени число, норма которого квадрат, само квадрат. Поэтому условие (*) определяет λ с точностью до квадрата. Остается проверить, что при $\lambda = D$ форма g_p эквивалентна сумме трех квадратов.

Замечание. $p = 3$ затруднений не представляет, ибо дискриминант K_3 есть степень числа 3, а тогда он представляется формой $x^2 + 2y^2$ и, согласно ⁽³⁾, λ может быть любым 3-адическим числом, удовлетворяющим (*). В частности, $\lambda = D$.

При доказательстве лемм 1, 2, 3 и 4 следует учесть:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \left. \begin{aligned} vx^2 + vy^2 + z^2 &\sim x^2 + y^2 + z^2 \\ px^2 + py^2 + z^2 &\sim x^2 + y^2 + z^2 \\ pvx^2 + py^2 + z^2 &\sim x^2 + y^2 + z^2 \\ vx^2 + py^2 + pvz^2 &\sim x^2 + y^2 + z^2 \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} &\text{при всех } p; \\ &\text{только при } p = 4n + 1; \\ &\text{только при } p = 4n + 3. \end{aligned} \end{aligned}$$

Здесь v — квадратичный невычет по p и \sim означает p -адическую эквивалентность.

2) Локальных полей степени 2 и 3 очень немного. Их можно перечислить. Например, локальных полей второй степени только три: $R_p(\sqrt{p})$, $R_p(\sqrt{v})$, $R_p(\sqrt{pv})$.

Особо рассмотрим случай $p = 2$:

1) $(2) = a_1 a_2 a_3$. Здесь достаточным условием для λ является $\lambda \equiv 1 \pmod{8}$, ибо числа $\equiv 1 \pmod{8}$ суть квадраты.

2) Если 2 не разлагается в K , то $\lambda \equiv 1 \pmod{8}$. Это следует из нормальности неразветвленного расширения и ⁽³⁾.

3) $(2) = a^3$. В этом случае $K_2(\theta)$ содержит $\sqrt[3]{2}$, а $K(\theta)$ содержит π такое, что $\pi \equiv \sqrt[3]{2} \pmod{8}$. Действительно, пусть α — число из $K(\theta)$, делящееся на a в первой степени. Тогда $\alpha^3 = 2\eta$, где $(\eta, 2) = 1$. Но любое число, взаимно простое с 2, сравнимо с кубом другого числа по модулю 8. Поэтому $\eta \equiv \beta^3 \pmod{8}$ и $(\alpha/\beta)^3 = 2 \cdot \eta_1$, где $\eta_1 \equiv 1 \pmod{8}$. Остается положить $\pi = \alpha/\beta$, так как корень кубический из единицы есть единица. Достаточное условие для λ в этом случае будет: $\lambda \equiv -1 + \pi + 2\pi^2 \pmod{8}$.

4) $(2) = a_1 a_2^2$ или $(2) = ab$, где b — простой идеал 2-й степени. Здесь нужно рассмотреть подслучаи в зависимости от дискриминанта a квадратичного расширения $R_2(\sqrt{a})$, соответствующего a_2^2 или b .

Для $a = 2$ $\lambda \equiv -5 \pmod{8}$; для $a = -2$ $\lambda \equiv 5 \pmod{8}$; для $a = 5$ $\lambda \equiv -1 \pmod{8}$; для $a = -5$ $\lambda \equiv 1 \pmod{8}$; для $a = 10$ $\lambda \equiv -1 \pmod{8}$; для $a = -10$ $\lambda \equiv 1 \pmod{8}$; для $a = -1$ $\lambda \equiv 1 + 2\rho \pmod{8}$. ρ — число из $R(\theta)$, которое в $R_2(\sqrt{-1})$ удовлетворяет сравнению $\rho \equiv \sqrt{-1} \pmod{8}$. Доказательство существования ρ аналогично доказательству существования π .

Примечание. λ можно умножить на квадрат любого числа.

Положим $\lambda = D\kappa$, где κ — число, норма которого есть квадрат $N(\kappa) = m^2$. Известно, что такие κ представимы в виде $\kappa = \mu'\mu''$ ($N(\mu) = m$, μ' и μ'' сопряжены с μ), $\lambda = D\mu'\mu''$. Для таких λ условия (*) выполняются автоматически. Леммы 1, 3 и 4 не дают никаких условий для μ , кроме $(\mu, p) = 1$. Лемма 2 показывает, что μ должно делиться на γ_2 . 2-адические условия в случаях 1), 2), 4) (кроме $a = -1$) могут быть удовлетворены, учитывая примечание

$$\mu \equiv 1 \pmod{8}. \quad (I)$$

В случае 3) $D = 4D_1$, $D_1 \equiv 1 \pmod{4}$ и

$$\mu \equiv 1 + \pi - \pi^2 \pmod{8}. \quad (II)$$

В случае 4) и $a = -1$

$$\mu \equiv 1 - 2\rho \pmod{8}. \quad (\text{III})$$

Возьмем произведение γ_2 для всех p , удовлетворяющих условию леммы 2, $\gamma_2^{(1)}\gamma_2^{(2)}\dots\gamma_2^{(k)}$. Согласно обобщенной теореме об арифметической прогрессии ⁽⁵⁾ существует простой идеал \mathfrak{c} такой, что $\gamma_2^{(1)}\gamma_2^{(2)}\dots\gamma_2^{(k)}\mathfrak{c} = (\mu)$ — главный идеал и μ удовлетворяет условиям (I), (II) или (III) в зависимости от арифметической структуры дискриминанта D . Тогда все p -адические условия эквивалентности g сумме квадратов будут выполнены, кроме, быть может, условия для p , делителем которого является \mathfrak{c} . Докажем выполнение p -адического условия и для этого p .

Для этого рассмотрим алгебру обобщенных кватернионов над полем R с базисом $1, i, j, k$ и таблицей умножения $i^2 = -D\mu'\mu'', j^2 = -D\mu''\mu', k^2 = -D\mu\mu', ij = -ji = \sqrt{D}\mu''k, jk = -kj = \sqrt{D}\mu i, ki = -ik = \sqrt{D}\mu'j$.

Эквивалентность этой алгебры алгебре обыкновенных кватернионов равносильна эквивалентности g сумме трех квадратов. То же можно сказать о p -адической эквивалентности алгебр и квадратичных форм (преобразование переменных формы соответствует преобразованию базиса в алгебре). Но для алгебр имеет место закон взаимности ⁽⁵⁾, согласно которому выполнение условий вещественной и p -адической эквивалентности для всех p , кроме одного, влечет p -адическую эквивалентность алгебр и для этого последнего p . Ввиду указанного выше соответствия то же верно и для квадратичных форм. Теорема доказана.

Ленинградский государственный университет
им А. А. Жданова

Поступило
5 IX 1957

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Горшков, ДАН, 31, № 9 (1941). ² Д. К. Фаддеев, ДАН, 58, № 5 (1947). ³ Д. К. Фаддеев, ДАН, 47, № 8 (1945). ⁴ Н. H a s s e, Math. Ann., 107, 731 (1933). ⁵ Н. H a s s e, Zahlentheorie, Berlin, 1949.

В. ШМИДТ

ОБОБЩЕННАЯ ЗАДАЧА РИМАНА—ГИЛЬБЕРТА В СЛУЧАЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИНДЕКСА

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 30 XI 1957)

В единичном круге T ищется решение уравнения

$$\frac{\partial U}{\partial \bar{z}} - A\bar{U} = 0, \quad (1)$$

удовлетворяющее краевому условию

$$\operatorname{Re} [t^{-n} U(t)] = \gamma(t) \quad (2)$$

на границе Γ круга T . Целое число n называется индексом задачи (1)—(2). Как известно ⁽¹⁾, к этой задаче сводится задача нахождения решения уравнения $\partial_{\bar{z}} w + A\bar{w} + Bw = F$ в односвязной области T по граничному условию вида $\operatorname{Re} [\bar{\lambda}(t) w] = \gamma$; при этом $n = \frac{1}{2\pi} \Delta_L \arg \lambda(t)$, $|\lambda(t)| \neq 0$.

В работе ⁽¹⁾ указан метод, позволяющий привести граничную задачу (1)—(2) в случае односвязной области и неотрицательного индекса к эквивалентному интегральному уравнению Фредгольма, не прибегая к общему представлению решений через аналитические функции. В настоящей заметке рассматривается случай отрицательного индекса и задача (1)—(2) приводится к эквивалентному нелинейному интегральному уравнению также без помощи общего представления решений. Оказывается, что это интегральное уравнение весьма удобно для выяснения ряда вопросов разрешимости указанной задачи.

Рассматривая функцию $V(z) = z^{-n} U(z)$, $n < 0$, мы получим для функции $V(z)$ следующую граничную задачу: найти регулярное в T решение уравнения

$$\frac{\partial V}{\partial \bar{z}} - A_n(z) \bar{V} = 0, \quad A_n = \left(\frac{\bar{z}}{z}\right)^n A, \quad (3)$$

удовлетворяющее граничному условию

$$\operatorname{Re} [V(t)] = \gamma(t) \quad (\text{на } L). \quad (4)$$

Индекс этой задачи равен нулю. Любое ее решение представляется в виде ⁽¹⁾

$$V(z) = \left[\frac{1}{2\pi i} \int_L \gamma(t) e^{-p_0(t)} \frac{t+z}{t-z} \frac{dt}{t} + iC \right] e^{-iP(z)+\omega(z)}, \quad (5)$$

где

$$\omega(z) \equiv \omega_1(z) + i\omega_2(z) = -\frac{1}{\pi} \iint_T \frac{A_n(\zeta) \overline{V(\zeta)}}{\bar{\zeta} - z} d\bar{\zeta} d\zeta;$$

$$p(z) \equiv p_1(z) + ip_2(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \omega_2(t) \frac{t+z}{t-z} \frac{dt}{t};$$

$$p_0(z) \equiv \omega_1(z) + p_2(z);$$

C — действительная постоянная; ω_1, ω_2, p_1 и p_2 — действительные функции переменной z . Уравнение (5) — нелинейное интегральное уравнение для функции $V(z)$, эквивалентное граничной задаче (3)—(4). Так как задача (3)—(4) всегда разрешима ⁽¹⁾, то и интегральное уравнение (5) всегда разрешимо.

Решение исходной задачи (1)—(2) мы получим в виде

$$U(z) = z^n V(z).$$

Так как n — отрицательное число и функции $e^{-ip(z)}$ и $e^{\omega(z)}$ отличны от нуля везде в $T + L$, функция $U(z)$ будет непрерывной везде в $T + L$ тогда и только тогда, когда функция

$$f(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \gamma(t) e^{-p_0(t)} \frac{t+z}{t-z} \frac{dt}{t} + iC$$

в точке $z = 0$ стремится к нулю как z^{-n} . Разложив $f(z)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $z = 0$, мы получим необходимые и достаточные условия для существования непрерывного везде в $T + L$ решения $U(z)$ в виде

$$\int_L \gamma(t) e^{-p_0(t)} t^{-k-1} dt = 0 \quad (k = 0, \dots, -n-1). \quad (6)$$

Таким образом, имеют место следующие теоремы:

Теорема 1. В случае односвязной области и отрицательного индекса n однородная граничная задача (1)—(2) ($\gamma(t) \equiv 0$) не имеет решения, непрерывного везде в $T + L$. Но всегда существует однопараметрическое семейство решений, имеющих полюс порядка $-n$ в одной (заданной) внутренней точке z_0 области T и непрерывных в $T + L - (z_0)$.

Теорема 2. Неоднородная граничная задача (1)—(2) имеет решение, непрерывное везде в $T + L$, тогда и только тогда, когда соблюдены условия (6). Это решение единственно.

Теорема 3. Неоднородная граничная задача (1)—(2) всегда имеет однопараметрическое семейство решений, которые имеют полюс порядка $-n$ в одной (заданной) точке z_0 внутри области T .

Теорема 4. Неоднородная граничная задача (1)—(2) имеет решение с полюсом порядка q ($q < -n$; q — целое число) в (заданной) точке z_0 внутри T тогда и только тогда, когда соблюдены условия

$$\int_L \gamma(t) e^{-p_0(t)} t^{-k-1} dt = 0, \quad k = 0, \dots, -n-q-1.$$

Это решение определяется единственным образом.

Таким же путем можно доказать аналогичные теоремы о том, что обобщенная граничная задача Римана—Гильберта в случае отрицательного индекса n и односвязной области всегда имеет решения, которые имеют в некоторых внутренних точках z_0 области T полюсы, сумма порядков которых равна $-n$.

Из работы ⁽¹⁾ известно, что неоднородная граничная задача (1)—(2) разрешима в классе непрерывных функций тогда и только тогда, когда соблюдены условия

$$\int_L t^{n+1} \omega_k(t) \gamma(t) ds = 0 \quad (k = 1, \dots, -2n-1) \quad (7)$$

(s — параметр дуги), где ω_k — полная система решений сопряженной однородной граничной задачи:

$$\partial_{\bar{z}} \omega + \overline{A\omega} = 0 \quad \text{в } T; \quad (8)$$

$$\operatorname{Re} [t^n t'(s) \omega(t)] = 0 \quad \text{на } L. \quad (9)$$

В случае $n < 0$ граничная задача (8)—(9) имеет $-2n - 1$ линейно независимых решений.

Очевидно, комплексные условия (6) эквивалентны $-2n - 1$ вещественным равенствам вида

$$\int_L \gamma \chi_j ds = 0 \quad (j = 1, \dots, -2n - 1), \quad (10)$$

где

$$\chi_0(t) = e^{-p_0(t)}, \quad \chi_{2k}(t) = e^{-p_0(t)} \operatorname{Re} [it^{-k}], \quad \chi_{2k-1}(t) = e^{-p_0(t)} \operatorname{Im} [it^{-k}] \quad \text{на } L.$$

Так как условия (6) и (7) в отдельности необходимы и достаточны для разрешимости граничной задачи (1)—(2) в классе непрерывных функций, то отсюда следует, что функции $\omega_k t^{n+1}$ являются на L линейными комбинациями функций χ_j ($j = 1, \dots, -2n - 1$), и мы получим

$$\begin{aligned} \omega_0(t) &= t^{-n-1} e^{-p_0(t)}, & \omega_{2k}(t) &= t^{-n-1} e^{-p_0(t)} \operatorname{Re} [it^{-k}], \\ \omega_{2k-1}(t) &= t^{-n-1} e^{-p_0(t)} \operatorname{Im} [it^{-k}]. \end{aligned} \quad (\text{на } L). \quad (11)$$

Функции (11) представляют собой граничные значения линейно независимых решений краевой задачи (8) — (9). С помощью обобщенной формулы Коши (¹) мы можем представить эти решения внутри области T через их граничные значения (11). Таким образом, мы получили полную систему решений граничной задачи (8)—(9), которые представляются с помощью решений исходной задачи (1)—(2).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Векуа, Матем. сборн., **31** (73), в. 2, 217 (1952). ² Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М.—Л., 1946.

А. А. СКОРОБАГАТЬКО

О КРУЧЕНИИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВАЛОВ С КРУГОВЫМИ ВЫТОЧКАМИ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 6 XII 1957)

Кручение валов переменного сечения описывается системой уравнений

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{1}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -\frac{1}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad (1)$$

где r и z — цилиндрические координаты; φ и ψ — функции, подчиненные соответствующим краевым условиям.

В случае бесконечного цилиндрического вала с кольцевой выточкой круговой формы при условии, что боковая поверхность вала свободна от внешних усилий, функция ψ подчиняется краевым условиям

$$\psi|_{r=0} = 0, \quad \psi|_L = \frac{M}{2\pi}, \quad (2)$$

где M — суммарный скручивающий момент; $r = 0$ и L — линии тока, ограничивающие осевое сечение вала G (рис. 1). Основным интерес при этом представляет определение величины максимальных напряжений. Точное решение этой задачи не получено, а известные приближенные решения приводятся без указаний величины погрешности (^{1,2}).

В данной работе при помощи метода мажорантных областей (³) дается решение указанной задачи в виде довольно простых формул, которые определяют максимальные напряжения с достаточной степенью точности и указывают пределы изменения погрешности.

Пусть R — радиус вала, ρ — радиус выточки, α — ее глубина ($\alpha \ll 2\rho$, см. рис. 1).

Верхнюю оценку величины вектора напряжений V определяем неравенством (³)

$$\max |V| \leq \frac{2M}{\pi R_0^3} \Pi(\mu), \quad (3)$$

где

$$\Pi(\mu) = \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{\sqrt{\mu^2 + 1}}{\mu} \frac{3\mu^2 + 1}{2\mu^2 + 1}, \quad (4)$$

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{1 + R_0/\rho}}. \quad (5)$$

Для определения нижней оценки искомой величины строим мажорантную область \hat{G} , заменяя в области G граничную линию тока L (рис. 1)

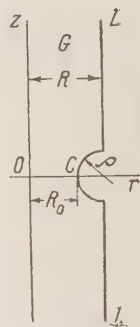


Рис. 1

некоторой другой граничной линией L' . Последнюю мы подбираем таким образом, чтобы она лежала внутри области G , проходила через точку C (см. рис. 1) и имела в этой точке кривизну $1/\rho$, а при $z \rightarrow \pm \infty$ асимптотически приближалась к прямой $r = R$. Аналитическое выражение такой кривой L' ($\psi = \text{const}$) удастся построить при помощи линейной комбинации двух частных решений системы уравнений (1):

$$\psi = k_1 \psi_1 + k_2 \psi_2, \quad (6)$$

где

$$\psi_1 = \frac{\sin^3 \theta}{3} - \sin \theta + \frac{2}{3}, \quad \psi_2 = r^4, \quad (7)$$

$$\theta = \arg \xi, \quad \frac{l}{2} \left(\xi + \frac{1}{\xi} \right) = r + iz, \quad l = \text{const} > 0, \quad (8)$$

$$k_1 = \frac{3M}{2\pi} \frac{1 - \delta^4}{(\mu + 2)(1 - \mu^2)}, \quad k_2 = \frac{M}{2\pi R^4}, \quad (9)$$

$$\delta = \frac{R_0}{R}. \quad (10)$$

В соответствии с общей формулой для величины вектора напряжений

$$|\tilde{\mathbf{V}}|_{L'} = \left| \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial n} \right| \quad (11)$$

где \mathbf{n} — правая нормаль к линии тока $\psi = \text{const}$, получаем

$$|\tilde{\mathbf{V}}|_C = \frac{2M}{\pi R_0^3} \{ \Pi_1(\mu)(1 - \delta^4) + \delta^4 \}, \quad (12)$$

где

$$\Pi_1(\mu) = \frac{3}{4} \frac{(1 + \mu)^2}{\mu(\mu + 2)}. \quad (13)$$

Сопоставляя (3) и (12), получаем строго обоснованные оценки искомой величины максимальных напряжений сверху и снизу

$$\frac{2M}{\pi R_0^3} \{ \Pi_1(\mu)(1 - \delta^4) + \delta^4 \} \leq \max |\mathbf{V}| \leq \frac{2M}{\pi R_0^3} \Pi(\mu). \quad (14)$$

Среднее арифметическое верхней и нижней оценок (14) дает следующую простую формулу для приближенного определения величины максимальных напряжений:

$$\max |\mathbf{V}| \approx \frac{M}{\pi R_0^3} \{ \Pi(\mu) + \Pi_1(\mu)(1 - \delta^4) + \delta^4 \}. \quad (15)$$

Пределы изменения погрешности этой приближенной формулы определяются неравенствами (14). Относительная погрешность ∇ запишется в виде

$$\nabla = \frac{1 - F}{1 + F}, \quad (16)$$

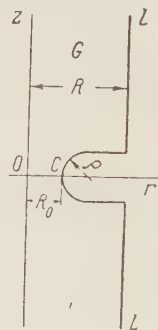


Рис. 2

где

$$F = \frac{V\sqrt{2}}{V\mu^2 + 1} \frac{2\mu^2 + 1}{(\mu + 2)(3\mu^2 + 1)} \left\{ (1 + \mu)^2 + \frac{\delta^4}{3} (\mu - 1)(\mu + 3) \right\}. \quad (17)$$

При помощи равенств (16) и (17) легко подсчитать относительную погрешность в зависимости от параметров вала R_0/R и ρ/R_0 . Результаты таких вычислений приведены в табл. 1.

Таблица 1

R_0/R		ρ/R_0		$\Delta = \frac{1-F}{1+F}, \%$
от	до	от	до	
0	0,50	1,3	∞	0,5
0	0,25	0,33	1,3	1,26
0,5	0,75	1,3	∞	2,5
0,25	0,50	0,33	1,3	3,8
0	0,25	0,066	0,33	5,2
0,5	0,75	0,33	1,3	5,5
0,75	1,00	1,3	∞	5,6
0,25	0,50	0,066	0,33	6,7
0,5	0,75	0,066	0,33	14
0,75	1	0,33	1,3	16,3
0	0,25	0	0,066	17,3
0,25	0,5	0	0,066	20,2
0,5	0,75	0	0,066	34
0,75	1	0,066	1,3	64
0,75	1	0	0,066	100

вала, указанного на рис. 2, имеют место результаты табл. 1.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
2 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Динник, Продольный изгиб, Кручение, Изд. АН СССР, 1955.
² К. В. Соляник-Краса, Кручение валов переменного сечения, 1949. ³ Г. Н. Полюжий, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, № 3, 245 (1955).

Н. Н. МОИСЕЕВ и А. М. ТЕР-КРИКОВ

О НЕЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О ПОДВОДНОМ КРЫЛЕ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 20 XI 1957)

В линейной постановке плоская задача теории подводного крыла была предметом многочисленных исследований. В нелинейной постановке для чисел Фруда, больших 1, она рассматривалась А. М. Тер-Криковым ⁽¹⁾. Нелинейная постановка позволяет установить ряд фактов, которые при линейном рассмотрении не могут быть обнаружены. Наиболее интересные результаты дает нелинейная теория для исследования течений при числах Фруда, близких к 1. В этих условиях оказывается, что задача обтекания имеет неединственное решение. Существование двух режимов обтекания экспериментально впервые, по-видимому, установил Г. С. Сухомел ⁽²⁾. Теоретически этот факт был отмечен Н. Н. Моисеевым ⁽³⁾ при изучении обтекания неровного дна.

1. Плоская задача теории подводного крыла в безразмерных переменных сводится к определению аналитической функции $w(z)$ (см. рис. 1, где при-

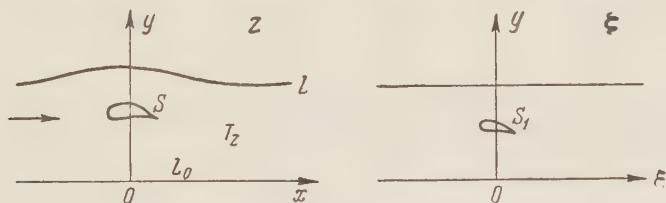


Рис. 1

ведены обозначения), удовлетворяющей условиям обтекания на L_0 и S , асимптотическому условию $\lim_{x \rightarrow -\infty} y = 1$ и условию постоянства давления на L , которая является линией тока:

$$\left| \frac{dw}{dz} \right|^2 + 2\gamma y = \text{const},$$

где $\gamma = gh^3/Q^2$; h — глубина жидкости на бесконечности слева; Q — расход.

Пусть в плоскости ζ полосе T_z соответствует полоса единичной ширины. Если задать контур S_1 (образ контура S), то функция $w(\zeta)$ может быть определена. Обозначим $\left(\left| \frac{dw}{d\zeta} \right|^2 \right)_{\eta=1} = 1 + \omega$. Функция $\zeta(z)$ будет при $\eta = 1$ удовлетворять условию

$$\frac{1}{2(1+\omega)} \left| \frac{d\zeta}{dz} \right|^2 + \gamma y = \text{const}. \quad (1)$$

Можно показать, что если $|1 - \gamma|$ и $|\omega|$ достаточно малы, то грани-

на L удовлетворяет условиям гладкости, при которых справедливы оценки М. А. Лаврентьева для $\left| \frac{d\zeta}{dz} \right|^*$

$$\left| \frac{d\zeta}{dz} \right|^2 \sim \frac{1}{y^2} \left[1 + \frac{2}{3} y y'' \right].$$

Используя эту оценку, полагая $y = 1 + u$ и выбирая постоянную так, чтобы при $\omega \equiv 0$ $u = 0$ удовлетворяло уравнению (1), получим следующее уравнение, которое приближенно описывает форму свободной границы:

$$u'' + 3(\nu - 1)u + \frac{3}{2}(1 + 2\nu)u^2 = \mu\Phi, \quad (2)$$

где $\mu\Phi = \omega(x)[1 + 2\mu u^2 - (2\nu - 1)u] + [\omega(\xi) - \omega(x)][1 + 2\mu u^2 - (2\nu - 1)u]$.

2. Пусть $\nu < 1$. Для отыскания решения уравнения (2), которое переходило бы в тривиальное при $\mu \rightarrow 0$, положим

$$u = \mu u_1 + \mu^2 u_2 + \dots, \quad \Phi = \Phi_1 + \mu\Phi_2 + \dots \quad (3)$$

Для функции u_1 получим уравнение

$$u_1'' = 3(1 - \nu)u_1 + \Phi_1. \quad (4)$$

Так как при $x \rightarrow -\infty$ $u_1 = 0$, то, обозначая $\lambda = \sqrt{3(1 - \nu)}$, найдем:

$$u_1 = -\frac{1}{\lambda} \left\{ e^{\lambda x} \int_x^\infty \Phi_1(\tau) e^{-\lambda \tau} d\tau + e^{-\lambda x} \int_{-\infty}^x \Phi_1(\tau) e^{\lambda \tau} d\tau \right\}.$$

Вычисление следующих приближений аналогично. Свободная поверхность потока в этом случае имеет вид, указанный на рис. 1.

Пусть теперь ν близко к 1. Обозначим $1 - \nu = \alpha$ и представим уравнение (2) в форме

$$u'' = 3\alpha u - \frac{3}{2}u^2 + \mu f,$$

где $\mu f = \mu\Phi + \alpha u^2$, и положим $u = u_0 + \mu u_1 + \dots$

Функция u_0 удовлетворяет уравнению

$$u_0'' = 3\alpha u_0 - \frac{3}{2}u_0^2. \quad (5)$$

Решение (5), обладающее заданной асимптотикой, имеет вид

$$u_0 = \frac{\alpha}{\operatorname{ch}^2 \left\{ \frac{\sqrt{3\alpha}}{2} (x + x_0) \right\}}, \quad (6)$$

где x_0 может быть любым.

Решение (6) описывает уединенную волну. Функция u_1 удовлетворяет уравнению

$$u_1'' = 3\alpha u_1 - 9u_0 u_1 + f_1(x, x_0, \alpha), \quad (7)$$

где $\mu f_1 = \mu\Phi_1 + \alpha u_0^2$.

Частные решения уравнения (7) при $f_1 \equiv 0$ будут

$$y_1 = \frac{\operatorname{th} \frac{\sqrt{3\alpha}}{2} (x + x_0)}{\operatorname{ch}^2 \frac{\sqrt{3\alpha}}{2} (x + x_0)}; \quad y_2 = y_1 \int \frac{\operatorname{ch}^4 \frac{\sqrt{3\alpha}}{2} (\tau + x_0)}{\operatorname{th}^2 \frac{\sqrt{3\alpha}}{2} (\tau + x_0)} d\tau.$$

* См. подробнее (4).

Следовательно, общее решение уравнения (7) будет

$$u_1 = \frac{1}{\Delta} \left\{ y_1(x) \left[\int_0^x f_1(\tau, x_0, \alpha) y_2(\tau) d\tau + C_1 \right] - \right. \\ \left. - y_2(x) \left[\int_0^x f_1(\tau, x_0, \alpha) y_1(\tau) d\tau + C_2 \right] \right\},$$

где $\Delta = y_2 y_1' - y_1 y_2'$.

Требование ограниченности u_1 при $x \rightarrow \pm \infty$ приводит к уравнению

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_1(\tau, x_0, \alpha) y_1(\tau) d\tau = 0; \quad (8)$$

так как $\alpha = 1 - v$ — величина, определяющая скорость течения, задана, то из уравнения (8) находим значение x_0 . Постоянное C_1 может быть произвольным. Для его определения надо рассмотреть уравнения второго приближения. Определение следующих членов разложения аналогично.

Таким образом, найдено второе решение; оно определяет поток, свободная граница которого переходит в уединенную волну, когда $\mu \rightarrow 0$.

3. Точно так же исследуется случай $v > 1$. Решение, которое переходит в тривиальное, будем искать в виде ряда (3). Уравнение первого приближения для u_1 будет

$$u_1'' + 3(v-1)u = \Phi_1.$$

Решение этого уравнения, обладающее нужной асимптотикой при $x \rightarrow -\infty$, имеет вид

$$u_1 = \frac{1}{V3(v-1)} \int_{-\infty}^x \overline{\Phi}(\tau) \sin V3(v-1)(x-\tau) d\tau. \quad (9)$$

Форма свободной поверхности изображена на рис. 2. При $x \rightarrow +\infty$ свободная поверхность стремится к регулярной синусоиде вида $u_1 = A \sin V3(v-1)x + B \cos V3(v-1)x$. Для построения второго решения, отличного от (9), положим, как и ранее, $v-1 = \alpha$, $u = u_0 + \mu u_1 + \dots$. Функция u_0 будет удовлетворять уравнению

$$u_0'' - 3\alpha u_0 - 9/2 u_0^2 = 0.$$

Это уравнение имеет решение

$$u_0 = \alpha \left[\frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{V3\alpha}{2}(x-x_0)} - \frac{2}{3} \right], \quad (10)$$

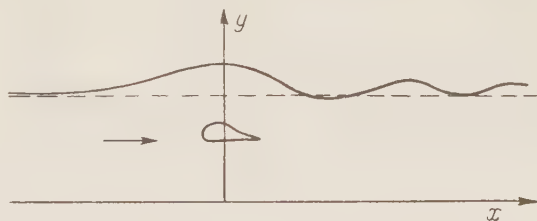


Рис. 2

которое также описывает уединенную волну, глубина которой при $x \rightarrow \pm \infty$ будет $h^* = h \left[1 - \frac{2(v-1)}{3} \right]$, где h — глубина уединенной волны, найденной в предыдущем разделе. Отправляясь от решения (10) и повторяя приведенные выше рассуждения, мы найдем поток, который при $\mu \rightarrow 0$ переходит в поток, свободная граница которого описывается уравнением (10).

4. Таким образом, уже простейший анализ нелинейной задачи вскрывает ряд качественных особенностей подводного крыла, которые принципиально не могут быть изучены в рамках линейной теории. Качественную

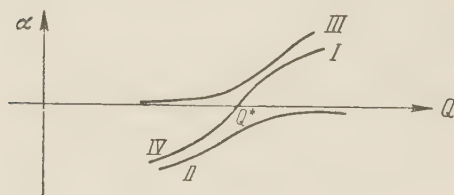


Рис. 3

картину неоднозначности можно схематически представить в плоскости αQ (амплитуда — расход). На рис. 3 кривая I — это решение (3) при $\nu < 1$; II — решение вида $u = u_0 + \mu u_1$, где u_0 определяется формулой (10); III — решение вида $u = u_0 + \mu u_1$, где u_0 определяется формулой (6); IV — решение вида (9).

5. Различным режимам обтекания соответствуют и различные гидродинамические характеристики подводного крыла. Рассмотрим в качестве примера движение вихря под поверхностью жидкости. Пусть его координаты в плоскости ζ будут $(0, 1/2)$, тогда функция $\omega(\zeta)$ имеет вид

$$\omega(\zeta) = \zeta + \frac{\Gamma}{2\pi i} \ln \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi}{2} \left(\zeta - \frac{i}{2} \right)}{\operatorname{sh} \frac{\pi}{2} \left(\zeta + \frac{i}{2} \right)}.$$

Тогда

$$\omega(\xi) = \frac{\Gamma}{2 \operatorname{ch} \pi \xi}.$$

Пользуясь формулами С. А. Чаплыгина, нетрудно определить силы, действующие на вихрь. Если $\nu < 1$, то для подъемной силы получим следующие формулы (записанные в размерном виде);

$$Y = -c\rho\Gamma - \frac{c\rho\Gamma^2}{4hV3(c^2 - gh)}; \quad (I)$$

$$Y = -c\rho\Gamma + \frac{\rho\Gamma}{c}(c^2 - gh); \quad (II)$$

здесь c — скорость движения вихря.

Первая формула определяет подъемную силу в потоке, который «близок» к равномерному. Вторая формула дает значение подъемной силы в потоке, «близком» к потоку, свободная поверхность которого представляет собой уединенную волну.

Примечание. Поскольку контур задается в параметрической плоскости, то очевидно, что найденные решения соответствуют, вообще говоря, разным крыльям. Тем не менее приведенные вычисления указывают на возможность существования двух форм обтекания.

Московский физико-технический институт

Поступило
20 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Тер-Крикоров, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, № 2 (1958). ² Г. С. Сухомел, Вопросы гидравлики открытых русел, Киев, 1949. ³ Н. Н. Моисеев, Прикл. матем. и мех., 21, № 6 (1957). ⁴ М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат, Методы теории функций комплексного переменного, М.—Л., 1951.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

К. Ф. ВОЙЦЕХОВСКАЯ

**УСТОЙЧИВОСТЬ РАВНОВЕСИЯ СТЕРЖНЕЙ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ**

(Представлено академиком Л. И. Седовым 3 XII 1957)

До последнего времени задачи устойчивости равновесия упругих тел решались методами прикладной теории упругости или сопротивления материалов, в которых вводились упрощающие гипотезы о характере деформированного или напряженного состояний. В. В. Новожилов⁽²⁾ ставит общую задачу об устойчивости упругого тела с точки зрения математической теории упругости, не рассматривая, однако, решений конкретных задач. А. Ю. Ишлинский⁽¹⁾ развивает решение конкретной задачи: об устойчивости сжатия бесконечно длинной полосы в условиях плоской деформации, учитывая деформацию границ. В данной статье методами математической теории упругости рассматривается пространственная задача об устойчивости сжатия упругих круглых стержней.

Пусть цилиндр длины l радиуса R сжат равномерно распределенным по торцовым сечениям усилием p . Боковая поверхность свободна от усилий. Тогда напряженное состояние в цилиндрических координатах r, θ, z (ось z направлена по оси цилиндра, оси r и θ расположены в среднем сечении цилиндра) определяется напряжениями

$$\sigma_r^0 = \sigma_\theta^0 = \tau_{r\theta}^0 = \tau_{\theta z}^0 = \tau_{zr}^0 = 0, \quad \sigma_z^0 = -p, \quad (1)$$

которым соответствуют перемещения

$$u_r^0 = \frac{\nu p}{E} r, \quad u_\theta^0 = 0, \quad u_z^0 = -\frac{p}{E} z, \quad (2)$$

где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона.

Исследуем, возможно ли, наряду с основным состоянием равновесия цилиндра, определяемым формулами (1)—(2), какое либо другое состояние равновесия, бесконечно близкое к основному, при котором боковая поверхность тела также свободна от усилий, но уже может быть нецилиндрической.

Пусть u_r, u_θ и u_z — бесконечно малые дополнительные перемещения точек цилиндра от их положения в исходном деформированном состоянии. $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z, \tau_{r\theta}, \tau_{\theta z}, \tau_{zr}$ — соответствующие этим перемещениям бесконечно малые напряжения.

Связь между перемещениями u_r, u_θ, u_z и напряжениями $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z, \tau_{r\theta}, \tau_{\theta z}, \tau_{zr}$ устанавливается соотношениями закона Гука

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \lambda \Delta + 2\mu \frac{\partial u_r}{\partial r}, & \tau_{r\theta} &= \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right), \\ \sigma_\theta &= \lambda \Delta + 2\mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \right), & \tau_{\theta z} &= \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right), \\ \sigma_z &= \lambda \Delta + 2\mu \frac{\partial u_z}{\partial z}, & \tau_{zr} &= \mu \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\Delta = \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} - \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (4)$$

есть объемное расширение материала; λ и μ — постоянные Ляме.

Перемещения u_r , u_θ и u_z должны удовлетворять уравнениям равновесия

$$\begin{aligned} (\lambda + \mu) \frac{\partial \Delta}{\partial r} + \mu \nabla^2 u_r - \frac{\mu}{r^2} \left(u_r + 2 \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \right) &= 0, \\ (\lambda + \mu) \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} + \mu \nabla^2 u_\theta + \frac{\mu}{r^2} \left(2 \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - u_\theta \right) &= 0, \\ (\lambda + \mu) \frac{\partial \Delta}{\partial z} + \mu \nabla^2 u_z &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

а напряжения σ_r , σ_θ , σ_z , $\tau_{r\theta}$, $\tau_{\theta z}$, τ_{rz} — граничным условиям:

$$\begin{aligned} (\sigma_r^0 + \sigma_r) \cos r\nu + (\tau_{r\theta}^0 + \tau_{r\theta}) \cos \theta\nu + (\tau_{rz}^0 + \tau_{rz}) \cos z\nu &= 0, \\ (\tau_{r\theta}^0 + \tau_{r\theta}) \cos r\nu + (\sigma_\theta^0 + \sigma_\theta) \cos \theta\nu + (\tau_{\theta z}^0 + \tau_{\theta z}) \cos z\nu &= 0, \\ (\tau_{rz}^0 + \tau_{rz}) \cos r\nu + (\tau_{\theta z}^0 + \tau_{\theta z}) \cos \theta\nu + (\sigma_z^0 + \sigma_z) \cos z\nu &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

на деформированной боковой поверхности цилиндра с нормалью ν .

Пользуясь соотношениями $\cos r\nu : \cos \theta\nu : \cos z\nu = 1 : \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) : \left(-\frac{\partial u_r}{\partial z} \right)$ и опуская произведения малых величин, можно записать граничные условия (6) следующим образом:

$$\sigma_r = 0, \quad \tau_{r\theta} = 0, \quad \tau_{rz} = -p \frac{\partial u_r}{\partial z} \quad \text{при } r = R + u_r^0 + u_r. \quad (7)$$

Легко видеть, разлагая непрерывные функции σ_r , $\tau_{r\theta}$ и τ_{rz} в ряды Тейлора, что с точностью до величин второго порядка малости граничные условия (7) можно брать не на деформированной поверхности $r = R + u_r^0 + u_r$, а на первоначальной поверхности с прямолинейной образующей $r = R$, т. е.

$$\sigma_r = 0, \quad \tau_{r\theta} = 0, \quad \tau_{rz} = -p \frac{\partial u_r}{\partial z} \quad \text{при } r = R. \quad (8)$$

Таким образом, для отыскания функций u_r , u_θ и u_z надо решать систему дифференциальных уравнений (5) с граничными условиями (8).

Предполагая, что выпучивание происходит в одной плоскости, скажем в плоскости $\theta = 0$, будем искать функции u_r , u_θ и u_z в виде

$$\begin{aligned} u_r &= u(r) \cos \theta \cos az, \\ u_\theta &= v(r) \sin \theta \cos az, \\ u_z &= w(r) \cos \theta \sin az. \end{aligned} \quad (9)$$

Параметр a определяет длину волны «возмущения» образующей цилиндра; очевидно, что

$$a(2m+1) \frac{\pi}{l}, \quad (10)$$

где m — любое целое число, $l/(2m+1)$ — длина полу волны «возмущения» образующей цилиндра.

Подставив выражения (9) в уравнения равновесия (5), получим систему трех дифференциальных уравнений второго порядка с переменными коэффициентами для определения функций $u(r)$, $v(r)$ и $w(r)$.

$$\begin{aligned}
& (\lambda + 2\mu) \left(u'' + \frac{1}{r} u' - \frac{1}{r^2} u \right) - \mu \left(a^2 + \frac{1}{r^2} \right) u + \\
& + (\lambda + \mu) \frac{1}{r} v' - \frac{\lambda + 3\mu}{r^2} v + a^2 (\lambda + \mu) w' = 0, \\
& \frac{\lambda + \mu}{r} u' + \frac{\lambda + 3\mu}{r^2} u - \mu \left[v'' + \frac{1}{r} v' - \left(a^2 + \frac{1}{r^2} \right) v \right] + \\
& + \frac{\lambda + 2\mu}{r^2} v + \frac{(\lambda + \mu)a}{r} w = 0, \\
& (\lambda + \mu) a \left(u' + \frac{1}{r} u \right) + \frac{(\lambda + \mu)a}{r} v - \mu \left(w'' + \frac{1}{r} w' - \frac{1}{r^2} w \right) + \\
& + (\lambda + 2\mu) a^2 w = 0.
\end{aligned} \tag{11}$$

Общее решение системы (11) находим в виде

$$\begin{aligned}
u(r) &= -i\gamma I_0(iar) + \left(\frac{\alpha a + \gamma}{ar} + \beta r \right) I_1(iar) - i\gamma^* N_0(iar) + \\
&+ \left(\frac{\alpha^* a + \gamma^*}{ar} + \beta^* r \right) N_1(iar), \\
v(r) &= -i\alpha a I_0(iar) + \frac{\alpha a + \gamma}{ar} I_1(iar) - i\alpha^* a N_0(iar) + \\
&+ \frac{\alpha^* a + \gamma^*}{ar} N_1(iar), \\
w(r) &= -i\beta r I_0(iar) - \left[\frac{\lambda + 3\mu}{a(\lambda + \mu)} \beta - \gamma \right] I_1(iar) - \\
&- i\beta^* r N_0(iar) - \left[\frac{\lambda + 3\mu}{a(\lambda + \mu)} \beta^* - \gamma^* \right] N_1(iar),
\end{aligned} \tag{12}$$

где $I_0(iar)$, $I_1(iar)$ и $N_0(iar)$, $N_1(iar)$ — соответственно функции Бесселя и Неймана нулевого и первого порядка от чисто мнимого аргумента iar ; α , β , γ , α^* , β^* , γ^* — постоянные интегрирования. В случае сплошного цилиндра функции u , v и w должны быть ограниченными при $r \rightarrow 0$, поэтому в решении (12) надо положить

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 0. \tag{13}$$

Таким образом, согласно формулам (9) и (12) при учете равенств (13), имеем

$$\begin{aligned}
u_r(r, \theta, z) &= \left[-i\gamma I_0(iar) + \left(\frac{\alpha a + \gamma}{ar} + \beta r \right) I_1(iar) \right] \cos \theta \cos az, \\
u_\theta(r, \theta, z) &= \left[-i\alpha a I_0(iar) + \frac{\alpha a + \gamma}{ar} I_1(iar) \right] \sin \theta \cos az, \\
u_z(r, \theta, z) &= \left\{ -i\beta r I_0(iar) - \left[\frac{\lambda + 3\mu}{a(\lambda + \mu)} \beta - \gamma \right] I_1(iar) \right\} \cos \theta \sin az.
\end{aligned} \tag{14}$$

Подчиняя решение (14) граничным условиям (8) и пользуясь при этом формулами (3) и (4), найдем три линейных однородных уравнения относительно неизвестных α , β и γ :

$$\begin{aligned}
& \alpha (tI_0 - 2I_1) + \beta R^2 \left(tI_0 - \frac{\lambda}{\lambda + \mu} I_1 \right) + \frac{\gamma}{a} \left[(t^2 - 2) I_1 + tI_0 \right] = 0, \\
& \alpha [(t^2 - 4) I_1 + 2tI_0] - \beta R^2 I_1 + \frac{2\gamma}{a} (tI_0 - 2I_1) = 0, \\
& -\alpha a^2 (p + \mu) I_1 + \beta \left\{ (p + 2\mu) t^2 I_1 - \mu \left[\frac{2(\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} tI_0 - \frac{\lambda + 3\mu}{\lambda + \mu} I_1 \right] \right\} + \\
& + \gamma a (p + 2\mu) (tI_0 - I_1) = 0,
\end{aligned} \tag{15}$$

где для сокращения записи обозначено

$$I_0 = I_0(t), \quad I_1 = I_1(t), \quad t = iar. \tag{16}$$

Система (15) имеет нетривиальное решение лишь при следующем значении сжимающего усилия:

$$p_i = 2\mu \left\{ -1 + \frac{I_1 \left[\frac{4\lambda+7\mu}{\lambda+\mu} t^2 I_0^2 + \left(\frac{\lambda+2\mu}{\lambda+\mu} t^2 - 2 \frac{5\lambda+9\mu}{\lambda+\mu} \right) t I_0 I_1 + \left(4 \frac{\lambda+2\mu}{\lambda+\mu} - \frac{\mu}{\lambda+\mu} t^2 \right) I_1^2 \right]}{t \left[2t^2 I_0^3 + \left(t^2 - \frac{5\lambda+3\mu}{\lambda+\mu} \right) t I_0^2 I_1 + \left(\frac{\lambda+2\mu}{\lambda+\mu} t^2 + 2 \frac{\lambda-\mu}{\lambda+\mu} \right) I_0 I_1^2 + \left(t^2 - \frac{4\lambda+5\mu}{\lambda+\mu} \right) t I_1^3 \right]} \right\},$$

в чем нетрудно убедиться, приравняв нулю определитель системы (15).

Правая часть последнего равенства может быть представлена в виде разложения по степеням параметра t .

$$p_i = - \frac{\mu (3\lambda + 2\mu)}{4 (\lambda + \mu)} t^2 \left\{ 1 - \frac{4\lambda^2 + \lambda\mu - \mu^2}{6 (\lambda + \mu) (3\lambda + 2\mu)} t^2 - \frac{49\lambda^3 + 830\lambda^2\mu + 975\lambda\mu^2 + 322\mu^3}{1152 (\lambda + \mu)^2 (3\lambda + 2\mu)} t^4 - \dots \right\}. \quad (17)$$

Формулу (17) можно сопоставить с формулой Эйлера

$$P_\Sigma = \frac{(2m+1)^2 \pi^2 EI}{l^2} \quad (m = 0, 1, \dots) \quad (18)$$

для продольного изгиба круглого стержня длиной l с шарнирно закрепленными концами. Для этого следует заменить момент инерции I его значением $\pi R^4/4$, усилие P_Σ — усилием $p_\Sigma \pi R^2$, отнесенным к единице площади, модуль упругости E — выражением $\mu \frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+\mu}$ и использовать обозначение $t = iaR$; тогда формула (18) примет вид

$$p_\Sigma = - \frac{\mu (3\lambda + 2\mu)}{4 (\lambda + \mu)} t^2. \quad (19)$$

Таким образом, формула (19), полученная методами сопротивления материалов, является предельной при $t \rightarrow 0$ для формулы (17), выведенной на основании общих уравнений математической теории упругости.

Разность δ минимальных значений ($m=0$) критических усилий p_i и p_Σ (табл. 1), вычисленных по формулам (18) и (19) при $\lambda = 1,2 \cdot 10^6$ кг/см², $\mu = 0,8 \cdot 10^6$ кг/см², имеет порядок долей процента и при уменьшении гибкости $2l/R$ от 628 до 62,8 увеличивается от 0,001 до 0,1%.

Таблица 1

t	0,01i	0,03i	0,05i	0,07i	0,09i	0,1i
P_i (кг/см ²)	52,0005	468,0410	1300,3160	2549,2115	4215,3017	5205,0243
P_Σ (кг/см ²)	52	468	1300	2548	4212	5200
δ (%)	0,001	0,009	0,024	0,047	0,078	0,097

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. АН УССР Л. Ю. Ишлинскому за постановку задачи и руководство выполнением ее решения.

Институт математики
Академии наук УССР

Поступило
21 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ю. Ишлинский, Укр. матем. журн., 6, № 2, 140 (1954). ² В. В. Новожилов, Основы нелинейной теории упругости, Л.—М., 1948.

С. А. ЖЕВАКИН

ОБ ЕДИНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПУЛЬСАЦИОННОЙ ЗВЕЗДНОЙ ПЕРЕМЕННОСТИ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 9 XII 1957)

На основе расчета неадиабатных колебаний многослойной дискретной сферической модели оболочки звезды (в линейном приближении) мы покажем здесь, что все известные типы пульсационной звездной переменности, отличающиеся друг от друга фазовыми соотношениями между колебаниями блеска и колебаниями радиуса звезды, могут быть получены из этой модели при различных значениях одного из параметров модели (именно, параметра неадиабатности колебаний y_3 зоны критической ионизации HeII ($1-4$)). Подобная интерпретация излагалась нами ранее ($1-4$), однако она была неполной, ибо в ($1-4$) нам не было известно о существовании, наряду с долгопериодическими переменными типа α Ceti, у которых наступление эпохи максимума блеска опережает на $\sim 1/4$ периода колебаний эпоху максимального сжатия звезды, еще и таких долгопериодических переменных, у которых обе эти эпохи приблизительно совпадают (5) (здесь и ниже подразумевается, что эпоха максимального сжатия звезды определяется из кривых лучевых скоростей по линиям поглощения). Назовем этот тип долгопериодических переменных, по имени одного из его представителей, типом RR Herculis *. Такой же сдвиг фаз, как у RR Her, обнаруживают и переменные типа β Can Maj.

Внешнюю часть звезды, колебания которой не являются квазиадиабатными, назовем оболочкой ($1-4, 7$). Оболочка состоит из зоны двукратной критической ионизации гелия, в качестве которой условно примем слой с $\gamma_1 - 1 = (d \ln T / d \ln \rho)_{\text{ад}} < 0,26$, и из лежащей над зоной атмосферы звезды. Расчеты ряда звездных оболочек при различных значениях эффективной температуры звезды $T_{\text{эфф}}$, ускорения тяготения в оболочке g и содержании гелия 15–20% (по числу атомов) показали, что в то время как параметр y_3 сильно меняется при изменении величин g и $T_{\text{эфф}}$ (он тем больше, чем больше g и $T_{\text{эфф}}$), отношение массы атмосферы m_a к массе зоны критической ионизации HeII m_3 остается при этом почти неизменным и составляет около $m_a/m_3 = 0,88 - 0,93$.

Выполненные при помощи 4- и 5-слойных дискретных моделей расчеты неадиабатных колебаний различных оболочек показали, что при заданной зависимости коэффициента непрозрачности оболочки звезды от плотности и температуры (определяемой химическим составом) характер неадиабатных колебаний (т. е. величина сдвига фазы между колебаниями блеска

* Обычно, когда говорят о фазовых соотношениях между колебаниями блеска и лучевой скорости у долгопериодических переменных, то подразумевают при этом соотношения, характерные для α Ceti, а не для RR Her. Это обстоятельство свидетельствует, что, видимо, не столько об относительной редкости последнего типа пульсационной переменности, сколько о том, что фазовые соотношения впервые были исследованы у яркой переменной α Ceti (6), и долгие годы, в связи с трудностями их изучения у долгопериодических переменных, переменная α Ceti являлась единственной долгопериодической, хорошо изученной в этом отношении.

и колебаниями радиуса звезды и соотношение амплитуд этих колебаний) в основном определяется величиной параметра y_3 и величиной отношения m_a/m_3 и мало зависит от остальных параметров, являясь в этом смысле универсальным.

На рис. 1 изображены сдвиг фазы ψ между эпохами максимума блеска и минимума радиуса звезды (сплошные линии) * и отношение d амплитуды потока излучения по выходе из звезды к максимуму амплитуды потока излучения, достигаемому перед входом в ионизированную зону в зависимости от $\lg y_3$ для трех значений m_a/m_3 (0,822; 0,895; 0,930) **. Пунктиром изображены те части кривых, для которых полная диссипация энергии колебаний звезды положительна и которые поэтому не осуществляются. Кривые были получены из расчета неадиабатных колебаний трех конкретных 4-слойных сферических моделей оболочки с содержанием водорода 85,7%, гелия 14,3%. Однако, согласно сказанному выше, эти кривые можно считать универсальными, т. е. годными и для моделей других оболочек того же химического состава.

Принимая во внимание, что при перемещении вдоль переменных «большой последовательности» ⁽⁸⁾ от спектров класса А к спектрам класса М ускорения тяготения в атмосферах уменьшаются и что, как то следует из теории звездных атмосфер, зона критической ионизации He II должна при этом опускаться в глубь звезды в более плотные слои и параметр y_3 должен уменьшаться, передвигаясь соответственно этому на рис. 1 справа налево, получаем следующую последовательность различных типов поведения звезд:

1) $\lg y_3 \gtrsim 0,54$. Зона не может ⁽²⁻⁴⁾ создать необходимую для возбуждения автоколебаний звезды отрицательную диссипацию — звезда не пульсирует.

2) $-0,1 \leq \ln y_3 \leq 0,54$. Возникают колебания со сдвигом фаз $\psi \approx +90^\circ$, характерным для цефеид и переменных RV Tauri ***.

3) $-0,25 \lg y_3 \leq y_3 \leq -0,1$. Здесь могут представиться два случая ****.

а) Амплитуда и фаза потока излучения относительно стабильны. Этот случай осуществляется, если $m_a/m_3 > (m_a/m_3)_{\text{кр}}$ *****, а флуктуационные изменения параметра y_3 (в природу которых мы здесь не входим) существенно меньше ширины интервала Δy_3 , в котором происходит пере-

* Для цефеид $\psi \approx +90^\circ$, для долгопериодических типа α Ceti $\psi \approx -90^\circ$. Схема отсчета углов изображена на рис. 1.

** Графики для $m_a/m_3 = 0,895$ опубликованы ранее ⁽²⁾. Отметим, что в ⁽¹⁾ построены графики для 6 значений m_a/m_3 , полученные из грубого расчета на двух «сшитых» однослойных моделях.

*** При этом предсказываемой теорией сдвиг фаз у цефеид равен не точно $+90^\circ$, а может быть, в зависимости от величины параметров оболочки звезды, как меньше, так и больше $+90^\circ$, находясь в пределах $50^\circ < \psi < 130^\circ$ (см. рис. 1). Как раз такие пределы значений ψ дают наблюдения цефеид. В этой связи отметим, что время от времени повторяемое [см. например, ^(9,10)] объяснение сдвига фаз у цефеид ролью светового давления следует признать несостоятельным. Помимо того, это роль последнего мала в сравнении с ролью газового давления, что объяснение опровергается тем обстоятельством, что, допуская все же доминирующую роль светового давления, мы сможем получить сдвиг ψ лишь в пределах $0 < \psi \leq 90^\circ$. Значения же $\psi > 90^\circ$, наблюдаемые у многих цефеид, принципиально не могут быть объяснены ролью светового давления. Некоторые другие аргументы против этого объяснения были указаны в ⁽¹⁾.

**** В предшествующих работах ⁽¹⁻⁴⁾ рассматривался только случай б).

***** $(m_a/m_3)_{\text{кр}}$ есть критическое значение, при котором переход от положительных ψ к отрицательным максимально резок (для модели с 14,3% гелия $(m_a/m_3)_{\text{кр}} = 0,895$ (рис. 1) и растет с увеличением содержания гелия). О существовании оболочек, у которых $m_a/m_3 < (m_a/m_3)_{\text{кр}}$, говорит наличие цефеид с $\psi > +90^\circ$. Поэтому следовало бы ожидать существования переменных, у которых максимум блеска совпадает с максимумом радиуса. Отсутствие таких переменных объясняется, по-видимому, тем, что m_a/m_3 может быть лишь немного меньше критического значения, вследствие чего в этом случае при $-0,25 \leq \lg y_3 \leq -0,1$ вместо стабильных возникают неправильные колебания блеска, см. б).

ход от значений $\psi \approx +90^\circ$ к значениям $\psi \approx -90^\circ$. Последнему благоприятствуют такие оболочки звезд, у которых m_a/m_3 заметно больше ($m_a/m_3)_{кр} = 0,895$ (например, $m_a/m_3 = 0,930$, см. рис. 1). Сравнительно стабильный сдвиг фазы ψ , согласно рис. 1, будет близок к нулю. Мы получаем фазовые соотношения между колебаниями блеска и радиуса звезды, наблюдаемые у долгопериодических переменных типа RR Her⁽⁵⁾ и у переменных типа β СaM: максимум блеска наступает в момент наибольшего сжатия звезды*. Согласно рис. 1, при приведенных к одной и той же величине относительных амплитудах колебаний радиуса звезды (в предположении линейности) амплитуда колебаний светимости $\delta L/L$ у звезд типа RR Her должна быть в $A \approx 2$ раза меньше, нежели у переменных типа α Ceti, а у звезд типа β СaM в $A = 3 \div 4$ раза меньше, чем у цефеид. Эти выводы подтверждаются наблюдениями. Если для звезд типа α Ceti изменение блеска в визуальных величинах составляет в среднем около 5^m , а в болометрических — около 1^m ⁽¹⁴⁾, то для звезд типа RR Her изменение визуальной звездной величины составляет в среднем $2^m,5$ ⁽⁵⁾, а болометрическое изменение, соответственно этому, должно быть порядка $0^m,5$. Если, из-за отсутствия достаточно надежных данных об абсолютных величинах звезд типа RR Her, сделать взамен правдоподобное с теоретической точки зрения предположение об одинаковости относительной амплитуды колебаний радиуса $\delta r/r$ у звезд типа α Ceti и типа RR Her, то из приведенных сейчас данных следует, что $\delta L/L$ у переменных типа RR Her в ~ 2 раза меньше, чем у звезд типа α Ceti

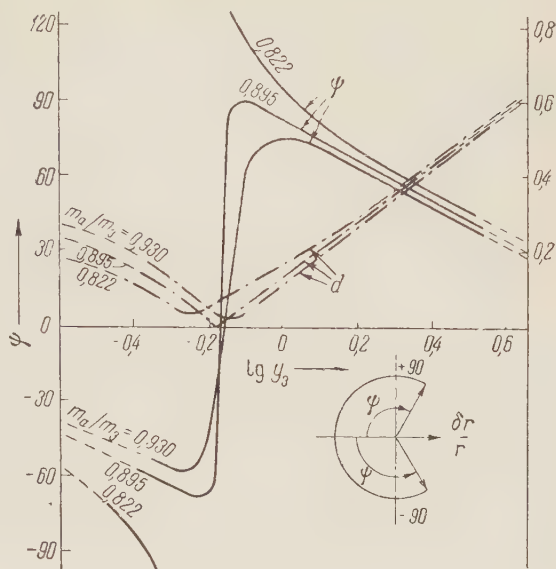


Рис. 1

Таблица 1

Звезды	A
γ Ped	1,8
ξ_1 CaM	5,4
δ Ceti	1,9
β Cep	3,0
σ Scor	3,8

[ибо $1^m/2,5 = \lg(1 + 0,43/1 - 0,43)$, $0^m,5/2,5 = \lg(1 + 0,22/1 - 0,22)$, $A = 0,43/0,22 \approx 2$]. Для звезд типа β СaM, для которых имеются довольно надежные данные об абсолютных величинах, величина A может быть получена увереннее. По данным наблюдений для 5 звезд типа β СaM⁽¹⁵⁻²¹⁾, пере-

* Такие фазовые соотношения получаются в теории Эддингтона⁽¹¹⁾. В связи с этим некоторые авторы⁽¹²⁾ полагают, что переменность типа β СaM может быть описана теорией Эддингтона. Это, однако, не так. Теория Эддингтона в форме⁽¹¹⁾ (т. е. без привлечения ионизированной зоны) может объяснить (притом неправильно) лишь фазовые, но не амплитудные соотношения между колебаниями блеска и лучевой скорости звезд типа β СaM или типа RR Her. Даваемая теорией Эддингтона соответственно наблюдаемой величине амплитуды лучевой скорости (точнее, соответственно величине $\delta r/r$) амплитуда колебаний светимости при той зависимости коэффициента звездной непрозрачности от температуры и плотности, которая с уверенностью может быть принята в настоящее время⁽¹³⁾, получится в $10 \div 20$ раз больше наблюдаемой. Полное объяснение фазовых и амплитудных соотношений между колебаниями блеска и лучевой скорости у звезд типа β СaM и типа RR Her может быть дано при помощи теории поддержания автоколебаний звезд зоной ионизации He II (рис. 1).

водя лучевые скорости v_l в радиальные v_r по формуле $v_r = \frac{21}{17} v_l$, мы оценили величину $\delta r/r$ этих звезд и получили табл. 1.

В табл. 1 A показывает, во сколько раз приведенная амплитуда колебаний светимости указанных звезд меньше таковой у цефеид δ Сер, η Aquil (для δ Сер $\delta r/r = 0.053$, $\Delta m_s = 0^m.58$ ⁽¹⁴⁾; для η Aquil $\delta r/r = 0.053$, $\Delta m_s = 0.55$ ⁽¹⁴⁾). Учитывая неточность данных, согласие табличных значений A с теоретическим значением $A = 3 \div 4$ следует признать хорошим.

б) Амплитуда и фаза потока излучения не стабильны. Этот случай осуществляется тогда, когда флуктуационные изменения параметра y_s будут порядка и больше ширины интервала Δy_s , о котором шла речь в а). Осуществлению этого случая благоприятствуют такие оболочки звезд, у которых Δy_s минимально (последнее будет при $m_a/m_s \approx 0.895$). Тогда у звезд, у которых $\lg y_s$ падает в интервал $-0.25 \leq \lg y_s \leq -0.1$, должны наблюдаться хаотические изменения сдвига фаз потока излучения приблизительно в пределах от -90 до $+90^\circ$ и изменения амплитуды потока излучения в $3 \div 4$ раза (см. рис. 1) — блеск звезды будет подвержен нерегулярным изменениям ⁽¹⁻⁴⁾. Под указанную интерпретацию особенно хорошо подходят полуправильные переменные типа AF Cygni и RS Cancri ⁽²²⁾.

4) $-0.4 \leq \lg y_s \leq -0.25$. Возникают колебания со сдвигом фаз $\phi \approx -90^\circ$, характерным для переменных типа \circ Ceti ⁽¹⁻⁴⁾.

5) $\lg y_s \leq -0.4$. Оболочка не может создать отрицательную диссипацию, достаточную для возбуждения автоколебаний звезды ⁽¹⁻⁴⁾.

Следует подчеркнуть, что если интерпретация переменности типа цефеид, типа β Cam, типа RR Her и типа \circ Ceti не требует никаких допущений, то изложенная сейчас интерпретация неправильной и полуправильной переменности не столь надежна, поскольку она основана на пока гипотетическом предположении о существовании флуктуационных изменений параметра y_s (см., впрочем, ^(1, 2)).

Научно-исследовательский радиофизический институт
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
4 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Жевакин, Астрон. журн., **31**, 141, 335 (1954). ² С. А. Жевакин, ДАН, **99**, 353 (1954). ³ С. А. Жевакин, Тр. 4-го Совещ. по вопросам космогонии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 625. ⁴ С. А. Жевакин, Сборн. памяти А. А. Андропова, Изд. АН СССР, 1955, стр. 629. ⁵ R. Sanford, Ap. J., **111**, 270 (1950). ⁶ А. Н. Joy, Ap. J., **63**, 281 (1926). ⁷ С. А. Жевакин, ДАН, **99**, 217 (1954). ⁸ С. Паунс-Гаросчкин, S. Garoschkin, Variable Stars, Cambridge, Mass., 1938. ⁹ Б. В. Кукаркин, Астрон. журн., **13**, 103 (1936). ¹⁰ П. Н. Холопов, В. П. Цесевич, статья Переменные звезды, БСЭ, изд. 2-е. ¹¹ A. S. Eddington, Internal Constitution of the Stars, Cambridge, 1926. ¹² C. de Jager, Bull. Astron. Inst. Netherl., **12**, 81 (1953). ¹³ E. Vitense, Zs. f. Astrophys., **28**, 81 (1951). ¹⁴ E. Pettit, S. B. Nicholson, Ap. J., **78**, 320 (1933). ¹⁵ D. H. McNamara, Ap. J., **122**, 95 (1955). ¹⁶ A. D. Williams, Publ. Astron. Soc. Pacif., **66**, 25 (1954). ¹⁷ O. Struve, ibid., **67**, 135 (1955). ¹⁸ M. F. Walker, ibid., **65**, 49 (1953). ¹⁹ O. Struve, D. H. McNamara, S. M. Kung, C. Beimer, Ap. J., **118**, 39 (1953). ²⁰ A. Blaauw, M. P. Savedoff, Bull. Astron. Inst. Netherl., **12**, 69 (1953). ²¹ O. Struve, H. D. McNamara, V. Zeberg, Ap. J., **112**, 122 (1955). ²² Б. В. Кукаркин, П. П. Паренато, Переменные звезды, 1937.

В. Л. БРОУДЕ, В. В. ЕРЕМЕНКО и Н. Н. ЧИКОВАНИ

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ CdS ПРИ 20 °К

(Представлено академиком А. Н. Терениным 6 XII 1957)

В нашей предыдущей работе ⁽¹⁾ и в работах Е. Ф. Гросса с сотр. ^(2,3) было установлено, что узколинейчатое поглощение в области 20400—20600 см⁻¹ изменчиво и имеет примесный характер. Более коротковолновое поглощение, как указывалось, стабильно. Поэтому казалось интересным измерить коэффициенты поглощения света кристаллами CdS в коротковолновой области и количественно оценить изменения интенсивностей линий, связанных с искажениями решетки. Для установления природы фотопроводимости было важно произвести сопоставление спектрального распределения коэффициента поглощения со спектральным распределением стационарного фототока.

Исследование проводилось при 20°К. Использовался металлический криостат с плоскими окнами ⁽⁴⁾, в котором образец охлаждался парами кипящего водорода. Фотопроводимость измерялась на стеклянном монохроматоре Лейца с удлиненной камерой ($F = 1$ м). Линейная дисперсия в исследуемом интервале длин волн была 18—20 Å/мм. Спектральная ширина щели могла быть выбрана не менее 3 см⁻¹. Каждое деление барабана монохроматора соответствовало 7 см⁻¹. Фототок измерялся с помощью зеркального гальванометра чувствительностью $2 \cdot 10^{-9}$ а. Источником света служила 400-ватная лампа накаливания, поляризатором — призма Глана — Томпсона. Образец располагался таким образом, чтобы ось s составляла угол в 45° со щелью монохроматора или спектрографа; этим устранялись ошибки, связанные с поляризацией света при отражении на призмах прибора.

Коэффициент поглощения измерялся методом фотографического фотометрирования с применением 9-ступенчатого ослабителя. Фотометрирование производилось на микрофотометре МФ-2. Ошибка в определении абсолютного значения коэффициента поглощения достигала 30% — в основном из-за неточного измерения толщины кристалла (20%). Относительная ошибка в распределении $\kappa(\lambda)$ не превышала 7%. Поправка на отражение не вводилась. Это вносит ошибку в 10% в определение абсолютного значения κ , а кривую спектрального распределения κ практически не искажает.

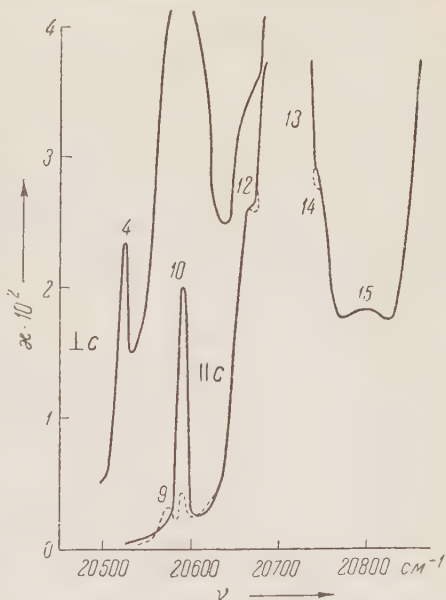


Рис. 1

Нам удалось измерить кривую поглощения до частоты 20860 см^{-1} (максимальное значение $\kappa = 4,2 \cdot 10^{-2}$) при поляризации света вдоль оси c и до частоты 20680 см^{-1} в сильной компоненте спектра. На рис. 1 приведены кривые спектрального распределения коэффициента поглощения света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оптической оси кристалла CdS при 20°K . Начиная с частоты 20625 см^{-1} ($\kappa \simeq 0,007$), свет в кристалле толщиной $15\text{--}20 \text{ м}$ поглощается практически нацело.

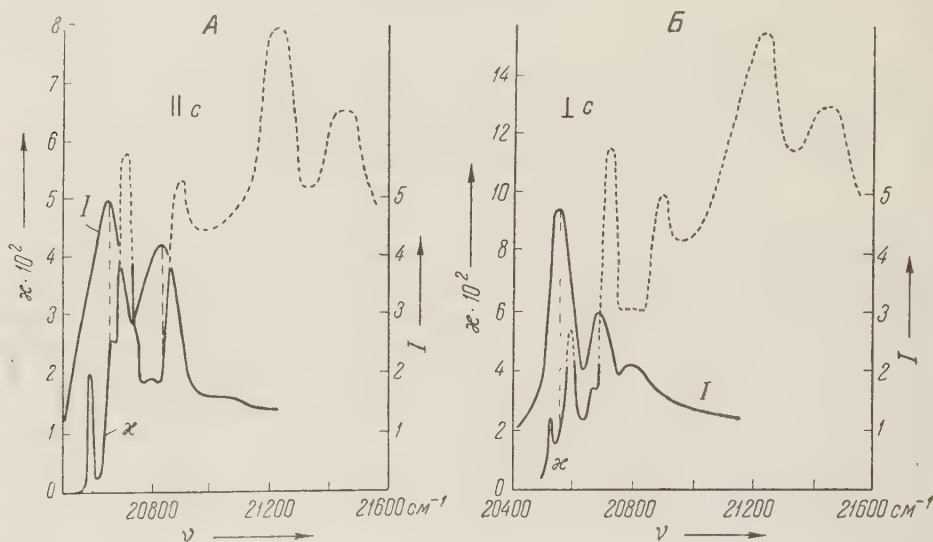


Рис. 2

Поглощение света в области частот, больших 20600 см^{-1} , достаточно стабильно в разных образцах, и кривые, полученные на разных кристаллах, хорошо «сшивались» в пределах ошибки измерений. Совершенно иная картина наблюдается в области более длинноволнового, узколинейчатого поглощения, которое очень сильно меняется от образца к образцу. Так, на рис. 1 в c -компоненте пунктиром и сплошной линией показано поглощение в полосах 9—10 (нумерация та же, что и в ⁽¹⁾) для двух различных кристаллов. Видно, что коэффициент поглощения в полосе 10 меняется в десятки раз. Пунктиром в области полос 12 и 14 отмечены участки, которые были искажены при фотометрировании с широкой щелью на спектрографе; структура в этих участках хорошо видна на фотографиях спектров.

В области более сильного поглощения нам не удалось измерить кривую $\kappa(\lambda)$, так как мы не располагали тонкими кристаллами достаточных размеров. Однако мы сопоставили полученные кривые поглощения с фотографиями спектров более тонких кристаллов, имеющихся у нас и в литературе ⁽³⁾. На рис. 2 сопоставлены кривые спектрального распределения фотопроводимости и коэффициента поглощения. Экстраполированная часть кривой поглощения проведена пунктиром.

Из сопоставления на рис. 2 А следует, что при поляризации света вдоль оптической оси кристалла первый пик фотопроводимости соответствует подъему на кривой коэффициента поглощения в той части спектра, где поглощение не меняется от образца к образцу. Последующий рост κ приводит к спаданию фототока, но фототок достигает минимума не при максимальном значении κ , а на коротковолновом спаде полосы 13. Второй пик фототока также расположен на подъеме кривой поглощения (полоса 16).

Сопоставление спектров поглощения и фотопроводимости для поляризации перпендикулярно оси c (рис. 2 Б) показывает, что первый максимум фототока расположен в области линий 4—10, на подъеме полосы 10, второй максимум — на подъеме кривой в области полосы 13.

Следует также отметить, что на кривой фотопроводимости в s -компоненте нет никаких изменений в области линии 10, хотя ее максимум в этой компоненте соответствует $\kappa = 0,02$ и в некоторых образцах достигает значения $2,2\text{--}3 \cdot 10^{-2}$. Это еще раз указывает на то, что нарушения решетки, с которыми связано поглощение в этой линии, локализовано в приповерхностном нефотоактивном слое кристалла.

По предложению Э. И. Рашба было проведено сравнение значений стационарного фототока при разных длинах волн, соответствующих одинаковым значениям коэффициента поглощения. При поляризации света вдоль s в измеряемой части спектра одно и то же значение κ можно встретить трижды при разных длинах волн. Результат сопоставления приведен в табл. 1.

Как мы видим, между стационарным фототоком и коэффициентом поглощения света нет однозначного соответствия.

Этот факт говорит о том, что зависимость фотопроводимости от коэффициента поглощения усложняется явной зависимостью фототока от длины волны поглощаемого света, что и должно быть учтено при установлении механизма фотопроводимости монокристаллов CdS.

Пользуемся случаем выразить благодарность А. Ф. Прихотько и Э. И. Рашба, принимавших живое участие в обсуждении настоящей работы.

Институт физики
Академии наук УССР

Поступило
4 XII 1957

Таблица 1

ν , см^{-1}	$\kappa \cdot 10^2$	$I_{\text{ф}}$ произвольн. ед.
20650	2,25	170
20770	2,25	110
20825	2,25	152
20664	2,50	173
20760	2,50	100
20843	2,50	144
20658	2,75	178
20757	2,75	97
20845	2,75	147
20662	3,00	182
20753	3,00	91
20848	3,00	146
20670	3,25	190
20746	3,25	82
20852	3,25	148

$$\kappa = 0,03 \text{ при } \nu = 20\,662 \text{ см}^{-1};$$

$$k = 7,8 \cdot 10^3 \simeq 10^4 \text{ см}^{-1}.$$

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Броуде, В. В. Еременко, Э. И. Рашба, Укр. физ. журн., 2, 96 (1957); ДАН, 114, 520 (1957). ² Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, М. А. Якобсон, ЖТФ, 27, 1149 (1957). ³ Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, ЖТФ, 27, № 9 (1957). ⁴ В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, Оптика и спектроскопия, 2, 317 (1957).

С. С. ВАСИЛЬЕВ, В. В. КОМАРОВ и А. М. ПОПОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ (n, α) И (n, t) НА Be^9

⌈(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 13 XII 1957)

Реакции $\text{Be}^9(n, \alpha)\text{He}^6$ и $\text{Be}^9(n, t)\text{Li}^7$ под действием быстрых нейтронов с энергией от 1 до 19 Мэв наблюдались в специально приготовленных слое-ных ядерных фотоэмульсиях с наполнителем в виде тонкого порошка спек-трально чистого бериллия⁽¹⁾. Источником нейтронов служила литиевая мишень, облучаемая дейтонами, ускоренными до 4 Мэв на 72 см цикло-троне НИИЯФ.

После прохождения коллиматора, изготовленного из парафина, кадмия и железа, нейтроны попадали в фотопластинки, расположенные под углом 6° к направлению нейтронного пучка. Необходимость хорошей коллимации потока нейтронов была вызвана тем обстоятельством, что для дальнейшего расчета звезд исследуемых реакций, образованных в эмульсии нейтронами неопределенной энергии, требовалось знать направление нейтрона, вызвав-шего отдельную звезду.

Облученные и проявленные фотопластинки просматривались под мик-роскопом с целью нахождения двухлучевых звезд с центром в частице бериллиевого наполнителя. Эти звезды могли образоваться в результате реакций (n, α) , (n, t) и $(n, 2n)$ на ядрах Be^9 . Из общего числа этих звезд большинство которых принадлежало реакции $(n, 2n)$, интересные на-м случаи реакций $\text{Be}^9(n, \alpha)\text{He}^6$ и $\text{Be}^9(n, t)\text{Li}^7$ выделялись по следующим признакам. Треки α -частицы и ядра He^6 и треки тритона и ядра Li^7 , обра-зующие двухлучевые звезды, в случае реакций (n, α) и (n, t) лежали в пло-скости, содержащей направление падающего нейтрона, что мало вероятно для треков α -частиц, образующихся при распаде ядра Be^8 в случае реакции $(n, 2n)$.

Далее, если принять направление падающего нейтрона за ось OX , то проекция векторов количества движения на ось OY в плоскости эмульсии α -частиц и ядер He^6 и тритонов и ядер Li^7 соответственно равны и противо-положны по знаку.

Огличие звезд, относящихся к реакции $\text{Be}^9(n, \alpha)\text{He}^6$, от звезд, относя-щихся к реакции $\text{Be}^9(n, t)\text{Li}^7$, проявляется в том, что пробеги α -частиц и ядер He^6 в фотоэмульсии примерно одинаковы, в то время как пробег трито-на в несколько раз больше пробега ядра Li^7 .

Особое внимание уделялось выделению звезд реакции (n, t) , поскольку никаких данных об этой реакции, насколько нам известно, в литературе не сообщалось.

В результате промеров отобранных случаев реакций $\text{Be}^9(n, \alpha)\text{He}^6$ и $\text{Be}^9(n, t)\text{Li}^7$ проводились расчеты, основанные на законах сохранения энергии и количества движения, для определения энергии первичного ней-трона, вызвавшего данную звезду, и для проверки того, что рассматривае-мый случай правильно приписан исследуемой реакции.

При расчетах использовались соотношения пробег — энергия в фото-эмульсиях НИКФИ-Я2 и Иلفорд-С2 для протонов, α -частиц и ядер Li^7 , приведенные в работах^(2, 3). Соотношения пробег — энергия для тритонов

и ядер He^6 были вычислены по известным зависимостям для протонов и α -частиц.

Энергия первичного нейтрона E_n в случае реакции $\text{Be}^9(n, \alpha) \text{He}^6$ вычислялась по формуле

$$E_n = [(m_1 E_1)^{1/2} \cos \varphi_1 + (m_2 E_2)^{1/2} \cos \varphi_2]^2, \quad (1)$$

где m_1 , E_1 и φ_1 — массовое число, энергия и угол вылета в лабораторной системе координат α -частицы относительно направления падающего нейт-

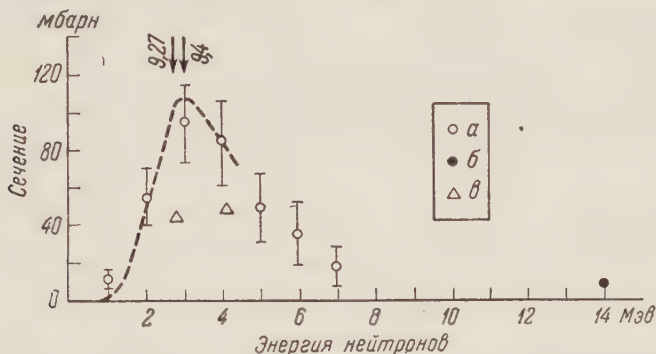


Рис. 1. Эффективное сечение реакции $\text{Be}^9(n, \alpha) \text{He}^6$. a — значения, полученные в настоящей работе; b — в работе (10); v — в работе (11); пунктирной кривой изображено сечение, определенное в работе (6). Стрелки указывают положение известных уровней ядра Be^{10}

рона; m_2 , E_2 и φ_2 — массовое число, энергия и угол вылета ядра He^6 . Точность в определении E_n составляет $\pm 0,5$ МэВ.

Для каждой звезды реакции $\text{Be}^9(n, \alpha) \text{He}^6$ определялось значение энергии реакции Q' из соотношения

$$Q' = E_n - E_1 - E_2. \quad (2)$$

По формулам (1) и (2) производился такой же расчет для звезд реакции $\text{Be}^9(n, t) \text{Li}^7$.

Интенсивность потока для каждой группы энергий падающих нейтронов, необходимая для вычисления эффективных сечений, определялась по протонам отдачи (4) в фотопластинках НИКФИ-Я2 с толщиной эмульсии в 200 μ , экспонированных одновременно с фотопластинками, в которых наблюдались исследуемые реакции.

Для нахождения значений эффективных сечений отбирались такие звезды реакций (n, α) и (n, t) , для которых разность между известным значением энергии реакции Q и вычисленным значением Q' не превышала 1,5 МэВ (для реакции $\text{Be}^9(n, \alpha) \text{He}^6$ $Q = 0,64$ МэВ; для реакции $\text{Be}^9(n, t) \text{Li}^7$. ($Q = 10,3$ МэВ в случае образования ядер He^6 и Li^7 в основных состояниях.)

Для реакции $\text{Be}^9(n, \alpha) \text{He}^6$ построена зависимость эффективного сечения от энергии падающих нейтронов (рис. 1). Полученные нами значения эффективного сечения хорошо согласуются с сечением, приведенным в работе

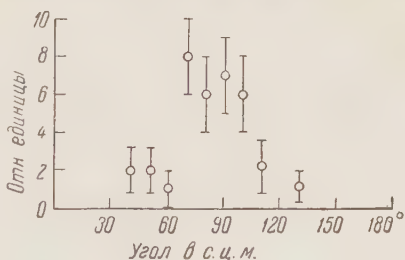


Рис. 2. Угловое распределение α -частиц в системе центра масс в случае реакции $\text{Be}^9(n, \alpha) \text{He}^6$ для энергий нейтронов от 2 до 5 МэВ. По оси абсцисс отложены углы между направлениями вылетевших α -частиц и падающих нейтронов

(⁵) для энергий падающих нейтронов от порога до 4,4 Мэв. Как видно из рисунка, сечение имеет хорошо выраженный максимум в области E_n от 2 до 4 Мэв. Этот максимум можно в некоторой степени объяснить тем, что реакция (n, α) идет через составное ядро Be^{10} , имеющее в данной области энергий группу близко расположенных уровней: 9,27 и 9,4 Мэв. Кроме того, спад сечения для энергии падающих нейтронов свыше 4 Мэв объясняется ростом эффективного сечения реакции $Be^9(n, 2n)$ в этой области энергий (^{1, 6}).

На рис. 2 представлено угловое распределение α -частиц в системе центра масс для E_n от 2 до 5 Мэв. Оказалось, что угловое распределение не зависит от энергии падающих нейтронов и симметрично относительно 90° . Эти данные подтверждают предположение относительно того, что реакция $Be^9(n, \alpha) He^6$ протекает через составное ядро.

Для нескольких групп энергий падающих нейтронов были получены значения эффективного сечения реакции $Be^9(n, t) Li^7$:

Для $E_n = 14,0 \pm 0,5$ мэв $\sigma(n, t) = 110 \pm 50$ мбарн;

для $E_n = 15,0 \pm 0,5$ мэв $\sigma(n, t) = 120 \pm 60$ мбарн;

для $E_n = 16,0 \pm 0,5$ мэв $\sigma(n, t) = 130 \pm 60$ мбарн.

В данном диапазоне энергий первичных нейтронов реакция $Be^9(n, t) Li^7$ может протекать либо через составное ядро, либо прямым взаимодействием,

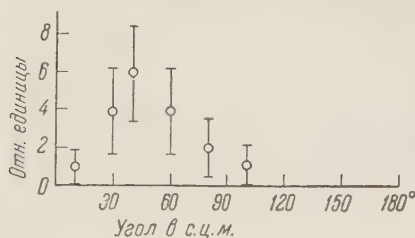


Рис. 3. Угловое распределение тритонов в системе центра масс в случае реакции $Be^9(n, t) Li^7$ для энергий нейтронов от 13 до 18 Мэв. По оси абсцисс отложены углы между направлениями вылета тритона и падающих нейтронов

например, типа «подхват». Возможность «подхвата» в случае реакций (n, t) и (p, t) по аналогии с реакциями (n, d) и (p, d) показана в (⁷). При прямом взаимодействии типа «подхват» вектор количества движения вылетающей частицы является суммой большого направленного вперед вектора количества движения падающей частицы и сравнительно малого вектора количества движения «подхватываемой» частицы, поэтому угловое распределение вылетающих частиц характеризуется, вообще говоря, максимумом при малых углах. Как видно из рис. 3, угловое распределение тритонов в случае реакции $Be^9(n, t) Li^7$

для энергий падающих нейтронов от 13 до 18 Мэв не имеет пика при 0° , однако наблюдается сильно выраженная асимметрия относительно 90° с максимумом при 40° в системе центра масс.

Отклонение от симметрии относительно 90° в угловом распределении означает либо несостоятельность предположения об образовании составного ядра, т. е. наличие прямых взаимодействий, либо (при сохранении предположения об образовании составного ядра) невыполнение условия статистичности процесса распада составного ядра. В последнем случае при небольшом изменении энергии падающих нейтронов может значительно изменяться характер углового распределения (¹²). Поскольку угловое распределение, приведенное на рис. 3, построено в результате усреднения по широкому интервалу энергии падающих нейтронов, асимметрию в нем трудно объяснить нарушением условия статистичности. Это обстоятельство заставляет думать, что реакция $Be^9(n, t) Li^7$ протекает путем «подхвата», а отсутствие пика при 0° в угловом распределении можно объяснить, исходя из закона сохранения угловых моментов в реакциях прямого взаимодействия (⁸).

Механизм «подхвата» в реакции (n, t) на Be^9 трудно рассматривать с точки зрения модели, развитой в работах ⁽⁹⁾, согласно которой ядро Be^9 представляется как система (n, Be^8) или $(n, \alpha, \alpha,)$ с нечетным нейтроном в P -состоянии во внешней части ядра. Вероятно, что во внешней области ядра Be^9 временно может существовать квазидейтон, образованный при диссоциации α -частицы или другим путем, который «подхватывается» налетающим нейтроном.

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Васильев, В. В. Комаров, А. М. Попова, ЖЭТФ, **33**, 527 (1957).
- ² Э. Сегре, Экспериментальная ядерная физика, **1**, ИЛ, 1955; W. H. Barkas, D. M. Young, Emulsion Tables, **1**, Heavy-Particle Functions, Sept., 1954, UCRL-2579 (Rev.) Radiation Labor., Univ. of Calif. ³ W. H. Barkas, Phys. Rev., **89**, 1019 (1953); Я. А. Теплова, И. С. Дмитриев, В. С. Николаев, Л. Н. Фатеева, ЖЭТФ, **32**, 974 (1957). ⁴ L. Rosen, Nucleonics, **11**, 38 (1953). ⁵ Р. Н. Stelson, E. C. Campbell, Phys. Rev., **106**, 1252 (1957). ⁶ Б. Г. Дубовский, А. В. Камаев, Е. Ф. Макаров, Атомная энергия, **2**, 279 (1957). ⁷ J. Dąbrowski, J. Sawicki, Phys. Rev., **96**, 1002 (1955); B. L. Cohen, T. H. Handley, Phys. Rev., **93**, 514 (1954). ⁸ S. T. Butler, Phys. Rev., **106**, 272 (1957).
- ⁹ В. И. Мамасахлисов, J. of Phys. USSR, **7**, 239 (1943); E. Guth, C. Mullin, Phys. Rev., **76**, 234 (1949). ¹⁰ M. Battat, F. Ribe, Phys. Rev., **88**, 159 (1952). ¹¹ K. W. Allen, W. E. Burcham, D. H. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. (London), A, **192**, 114 (1947). ¹² R. M. Eisberg, N. M. Hintz, Phys. Rev., **103**, 645 (1956).

М. Е. ЖАБОТИНСКИЙ и П. Е. ЗИЛЬБЕРМАН

О ФЛУКТУАЦИЯХ В КВАРЦЕВЫХ ГЕНЕРАТОРАХ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 25 XII 1958)

Вопрос о флуктуационном пределе стабильности частоты кварцевых генераторов до сих пор не решен. В настоящей работе изложены путь и результаты рассмотрения флуктуаций в кварцевых генераторах, применяемых на практике. При этом решаются символические дифференциальные уравнения с использованием метода малого параметра ⁽¹⁾. В задачах о флуктуациях в автоколебательных системах существенную роль играет лишь участок спектра флуктуаций, лежащий в пределах полосы системы ^(1,2).

Особенностью генераторов с кварцем является то, что они имеют две существенно различные полосы: первая, определяемая постоянной времени контура, регенерированного лампой, и вторая, определяемая постоянной времени кварцевого резонатора, находящегося под действием лампы и контура. Вторая полоса значительно уже первой. Поэтому флуктуации амплитуды колебаний кварца имеют спектр гораздо более узкий, чем флуктуации амплитуды контура.

При рассмотрении кварцевых генераторов методом малого параметра учет особенностей кварцевого резонатора приводит к несимметрии порядков малости правых частей уравнений системы ⁽³⁾. При рассмотрении флуктуаций в таких системах особенности кварцевого резонатора приводят к различию порядков малости ширины спектров амплитудных флуктуаций колебаний кварца и контура.

Поэтому для получения стационарного процесса в автоколебательной системе с кварцем, описываемой уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + x &= \mu f\left(x, \frac{dx}{dt}, y, \frac{dy}{dt}, \mu\right) + \mu^2 F_1(t), \\ \frac{d^2y}{dt^2} + y &= \mu^2 g\left(x, \frac{dx}{dt}, y, \frac{dy}{dt}, \mu\right) + \mu^3 F_2(t), \end{aligned} \quad (1)$$

где $F_1(t)$ и $F_2(t)$ — стационарные случайные функции, необходимо считать производную по времени t от амплитуды колебания кварца величиной более высокого порядка малости относительно μ , чем производная от амплитуды колебания контура.

Если решение (1) ищется в виде

$$\begin{aligned} x &= P \cos(t - \varphi) + Q \sin(t - \varphi) + \mu \text{ (гармоники)}, \\ y &= R \cos(t - \varphi) + \mu^2 \text{ (гармоники)}, \end{aligned} \quad (2)$$

то для получения стационарных решений необходимо считать, что

$$\frac{dP}{dt} \sim \frac{dQ}{dt} \sim \mu, \quad \frac{dR}{dt} \sim \mu^2. \quad (3)$$

Соотношения (3) получаются формально, если рассматривать P и Q как функции от $\tau = \mu t$, а R — как функцию от $\tau_1 = \mu^2 t$. При этом

$$\frac{dP}{dt} = \mu \dot{P}, \quad \frac{dQ}{dt} = \mu \dot{Q}, \quad \frac{dR}{dt} = \mu^2 \dot{R}'.$$

Здесь и в дальнейшем точкой обозначается производная по τ , а штрихом — по τ_1 .

Вследствие связи контура и кварца в уравнения для флуктуаций в контуре будут входить члены, определяемые флуктуациями в кварце, и наоборот. Различия постоянных времени позволяют считать, что контур следит за кварцем безынерционно, в то время как для амплитуды кварца важен лишь столь узкий низкочастотный участок спектра флуктуаций в контуре, что на нем спектральная плотность этих флуктуаций может рассматриваться как постоянная.

Анализ проведен для двух типичных осцилляторных схем и для схемы затягивания. Ограничимся здесь осцилляторной схемой с кварцем в цепи сетки, изображенной в упрощенном виде на рис. 1. Динамические уравнения этой схемы были составлены и проанализированы в работе (3). Учет дробовых флуктуаций анодного тока и тепловых шумов сводится к тому, что в правые части уравнений, полученных в (3), нужно добавить флуктуационные силы (обозначения ясны из рис. 1 и из (3)):

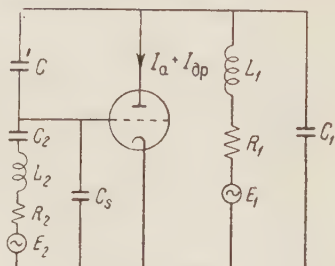


Рис. 1

$$\mu^2 F = \frac{1}{V\omega(C_1 + C)} \left(\dot{I}_{др} + \frac{E_1}{\omega L_1} \right), \quad \mu^3 G = \frac{E_2}{V\omega^2 L_2 (C_s + C)}. \quad (4)$$

Проводя обычную процедуру, получим в первом приближении уравнения для флуктуаций:

$$\begin{aligned} 2\dot{\xi}_1 &= -\theta_1 \xi_1 + \Delta \eta_{11} + \sigma \rho_1 \left(1 - \frac{3R_0^2}{4} \right) + F_{\perp}, \\ 2\dot{\eta}_{11} &= -\Delta \xi_1 - \theta_1 \eta_{11} - \kappa_1 \rho_1 + F_{\parallel}, \\ 2\rho'_1 &= \kappa_2 (\Delta + \delta) \eta_{11} - \kappa_2 \theta_1 \xi_1 - \theta_2 \rho_1 - \kappa_2 \sigma \left(1 - \frac{3R_0^2}{4} \right) \rho_1 + G_{\perp} + \kappa_2 F, \\ \chi_1 &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где ξ_1 , η_{11} , ρ_1 и χ_1 — соответственно флуктуации амплитуды контура и кварца и флуктуации фазы.

Как видно из (5), фаза кварца в первом приближении не флуктуирует. Уравнение для флуктуаций фазы находится во втором приближении и имеет вид

$$2R_0 \dot{\chi}_2 = -\kappa_2 (\Delta + \delta) \xi_1 - \kappa_2 \theta_1 \eta_{11} - (\kappa_1 \kappa_2 + 2\delta_1) \rho_1 + G_{\parallel} + \kappa_2 F_{\parallel}. \quad (6)$$

Коэффициенты этих уравнений связаны с параметрами схемы рис. 1 так же, как в работе (3). F_{\parallel} , F_{\perp} , G_{\parallel} и G_{\perp} — «параллельные» и «перпендикулярные» составляющие дробовых и тепловых флуктуаций соответственно. Их функции корреляции имеют вид (1, 2):

$$\begin{aligned} \overline{F_{\parallel}(\tau) F_{\parallel}(\tau')} &= \overline{F_{\perp}(\tau) F_{\perp}(\tau')} = 2\mu C \delta(\tau' - \tau), \\ \overline{G_{\parallel}(\tau) G_{\parallel}(\tau')} &= \overline{G_{\perp}(\tau) G_{\perp}(\tau')} = 2\mu D \delta(\tau' - \tau). \end{aligned}$$

После соответствующих вычислений для функции корреляции ампли-

тудных флуктуаций кварца имеем

$$\overline{\rho_1(\tau_1) \rho_1(\tau_1 + \mu\theta)} = \frac{\mu^2}{4\gamma} \left[D + \kappa_2^2 C \frac{\delta^2}{\Delta^2 + \theta_1^2} \right] e^{-\mu\gamma|\theta|}. \quad (7)$$

Здесь $1/\gamma$ представляет эффективную добротность кварца в схеме. Таким образом, влияние дробового эффекта на флуктуации амплитуды кварца ослаблено не только связью κ_2 , но и за счет множителя $\frac{\delta^2}{\Delta^2 + \theta_1^2}$, который тем меньше, чем добротнее кварц.

Для среднего квадрата набег фазы получаем

$$\begin{aligned} \overline{\chi_{2\tau}^2} = & \frac{\mu}{2R_0^2} [D + \kappa_2^2 C] + \frac{\mu C \kappa_2^2}{8R_0^2 \theta_1} \left\{ \frac{[(\Delta + \delta) + i\theta_1]^2}{p_1^2} [e^{p_1\tau} - 1 - p_1\tau] + \right. \\ & + \left. \frac{[(\Delta + \delta) - i\theta_1]^2}{p_2^2} [e^{p_2\tau} - 1 - p_2\tau] \right\} + \frac{\kappa_2^2 \delta^2}{8R_0^2 \gamma^3 (\Delta^2 + \theta_1^2)^2} \left[D + \kappa_2^2 \frac{\delta^2}{\Delta^2 + \theta_1^2} C \right] \times \\ & \times \left[\frac{2\delta_1}{\delta} (\Delta^2 + \theta_1^2) - \theta_1 \sigma \left(1 - \frac{3R_0^2}{4} \right) - \Delta \kappa_1 \right]^2 [e^{-\mu\gamma\tau} - 1 + \mu\gamma\tau]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь p_1 и p_2 — корни характеристического уравнения $p^2 + \theta_1 p + \frac{\Delta^2 + \theta_1^2}{4} = 0$. Первый член дает начальную диффузию фазы, вызванную непосредственным действием флуктуационных сил. Второй член учитывает влияние амплитудных флуктуаций кварца на фазу кварца. Третий член описывает влияние амплитудных флуктуаций кварца на фазу кварца.

Так как $\mu\gamma \ll |\operatorname{Re} p_1| = \theta_1/2$, то следует различать три интервала времени:

1) $\tau \theta_1 \ll 1$ (начальный ход среднего квадрата набег фазы)

$$\overline{\chi_{2\tau}^2} = \frac{\mu}{2R_0^2} [D + \kappa_2^2 C] \tau = D_n \tau.$$

2) $\frac{1}{\theta_1} \ll \tau \ll \frac{1}{\mu\gamma}$ (промежуточный участок)

$$\overline{\chi_{2\tau}^2} = \frac{\mu}{2R_0^2} \left[D + \kappa_2^2 \frac{\delta^2}{\Delta^2 + \theta_1^2} C \right] \tau = D_n \tau.$$

Таким образом, по прошествии времени $\frac{1}{\theta_1}$ действие дробного эффекта ослабляется множителем $\frac{\delta^2}{\Delta^2 + \theta_1^2}$. Это является следствием корреляции амплитудных флуктуаций контура и фазовых флуктуаций.

3) $\tau \gg \frac{1}{\mu\gamma}$ (установившаяся диффузия)

$$\begin{aligned} \overline{\chi_{2\tau}^2} = & \frac{\mu}{2R_0^2} \left[D + \kappa_2^2 \frac{\delta^2}{\Delta^2 + \theta_1^2} C \right] \times \\ & \times \left\{ 1 + \frac{\kappa_2^2 \delta^2}{4\gamma^2 (\Delta^2 + \theta_1^2)} \left[\frac{2\delta_1}{\delta} (\Delta^2 + \theta_1^2) - \theta_1^2 \sigma \left(1 - \frac{3R_0^2}{4} \right) - \Delta \kappa_1 \right]^2 \right\} \tau = D_y \tau. \end{aligned}$$

Таким образом, амплитудные флуктуации кварца несколько убыстряют нарастание фазы по сравнению с промежуточным участком. Ход среднего квадрата набег фазы кварца во времени имеет вид, изображенный на рис. 2.

Расчет для конкретной схемы, взятой из (3), дал:

$$\mu^5 D_H \approx 2 \cdot 10^{-14}, \quad \mu^5 D_H \approx 4 \cdot 10^{-3} \cdot \mu^5 D_H \approx 8 \cdot 10^{-17},$$

$$\mu^5 D_Y \approx 10^{-2} \mu^5 D_H \approx 2 \cdot 10^{-16}, \quad \frac{1}{\mu \theta_1} \approx 20, \quad \frac{1}{\mu^2 \gamma} \approx 250.$$

Отсюда видно, что за времена $\sim \frac{1}{\mu^2 \gamma}$ фаза успевает нарасти лишь до очень малых долей единицы (10^{-10}). Поэтому начальное поведение среднего квадрата набег фазы почти не влияет на спектральную линию, а, следовательно, с достаточной точностью можно писать:

$$\bar{\chi}_{\tau}^2 = D_Y \tau. \quad (9)$$

Формула (9) показывает, что спектральная линия кварцевого генератора имеет форму резонансной кривой, причем в силу того, что мы пользуемся безразмерным временем, D_Y равно отношению полуширины линии к основной частоте, т. е. равно относительной нестабильности частоты генератора. Следовательно:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega_0} \approx D_Y \approx 2 \cdot 10^{-16}.$$

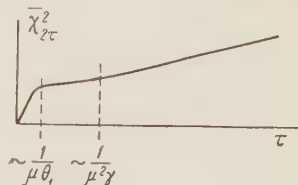


Рис. 2

Если бы амплитудные флуктуации не влияли на фазу, то под непосредственным действием флуктуационных сил она диффундировала бы с коэффициентом диффузии $D_H \approx 10^{-14}$. Тогда спектральная линия имела бы ширину порядка ширины линии простого генератора, вычисленной и измеренной Берштейном (4).

Укажем, что измерения по методу (4), вследствие наличия технических нестабильностей, могут проводиться лишь с малыми временами задержки, т. е. давать только D_H , которое, как показано, не определяет спектральной линии кварцевого генератора.

Аналогично были рассмотрены осцилляторная схема с кварцем в аноде и схема затягивания. Ширина спектральной линии в обеих этих схемах оказалась того же порядка, что и в рассмотренной выше. В схеме затягивания, в отличие от осцилляторных схем, вследствие малости непосредственного влияния дробового эффекта на колебания кварца средний квадрат набег фазы кварца за малые промежутки времени растет медленнее, чем за большие.

Сравнение с экспериментом показывает, что дробовые и тепловые флуктуации не являются определяющими для стабильности частоты кварцевых генераторов и что флуктуационный предел стабильности этих генераторов еще не достигнут.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. С. М. Рытову за ценную дискуссию.

Институт радиотехники и электроники
Академии наук СССР

Поступило
22 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. М. Рытов, ЖЭТФ, 29, 304 и 315 (1955). ² Л. И. Гудзенко, Радиотехн. и электрон., 1, в. 9, 1240 (1956). ³ С. М. Рытов, А. М. Прохоров, М. Е. Жаботинский, ЖЭТФ, 15, 557 и 613 (1945). ⁴ И. Л. Берштейн, ДАН, 68, 469 (1949); Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 145 (1950).

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ и В. П. КОЛОБКОВ

СВЯЗЬ ОТНОШЕНИЙ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ С ПОЛОЖЕНИЕМ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 XI 1957)

В работах (^{1,2}) было высказано предположение, что вероятность перехода в метастабильное состояние зависит от положения спектра флуоресценции. Казалось бы, что это предположение можно легко проверить, измерив изменение выходов фосфоресценции при низких температурах у веществ, положение спектра флуоресценции и выход флуоресценции у которых достаточно меняются при переходе от растворителя к растворителю. Однако в действительности эта простая программа оказывается невыполнимой. Прежде всего, при низкой температуре, когда отсутствует температурное тушение фосфоресценции и когда изменение выхода фосфоресценции действительно характеризует изменение вероятности перехода в метастабильное состояние, большинство растворов закристаллизовывается, образуя непрозрачную массу. Следовательно, измерение выходов фосфоресценции при низкой температуре в большинстве сред исключается.

Далее, данные упомянутых работ, позволившие предположить существование зависимости вероятности перехода в метастабильное состояние от положения спектра флуоресценции, были получены при использовании в качестве объектов исследования аминопроизводных фталимида. Естественно было бы использовать эти соединения и для изучения связи выхода фосфоресценции с положением спектра флуоресценции. Однако зависимость положения спектра флуоресценции от растворителя, наблюдающаяся у этой группы веществ при 20° (³), оказывается при —196° совершенно нарушенной (⁴). Прежде всего, во всех средах, застывающих при понижении температуры в виде прозрачной стеклообразной массы и, следовательно, пригодных для определения выходов фосфоресценции, спектры флуоресценции у многих производных аминифталимида занимают почти одно и то же положение. Тем самым снимается вопрос о зависимости выхода от положения спектра как раз в тех средах, где возможны были бы измерения выхода фосфоресценции. Следовательно, в качестве объектов исследования остаются, в основном, снегособразные среды. В снегособразных средах нельзя определять выходы фосфоресценции, но можно, с определенным приближением, определять отношения выходов фосфоресценции и флуоресценции: $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ их изменение при отсутствии дезактивации на метастабильном уровне характеризует изменение вероятности перехода в метастабильное состояние (^{5, 6}). Уменьшение изменения спектров в зависимости от растворителя не позволяет получить данные об $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ у 3- и 4-амино-N-метилфталимидов, для которых была показана связь между выходом флуоресценции и положением спектра флуоресценции. Пригодными для исследования зависимости $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ от положения спектра флуоресценции оказалось лишь ограниченное число объектов.

$q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ были исследованы у некоторых производных фталимида. $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ определялись по методике, описанной в работе (⁷), за тем исключением, что интенсивность фосфоресценции относилась не к интенсивности флуорес-

ценции эталонного раствора с известным абсолютным выходом, а к интенсивности суммарного излучения самого фосфоресцирующего раствора. Спектр флуоресценции получался из нормированного спектра суммарного излучения путем вычитания из него нормированного спектра фосфоресценции, уменьшенного в q_c и $/q_{\text{фос}}$ раз.

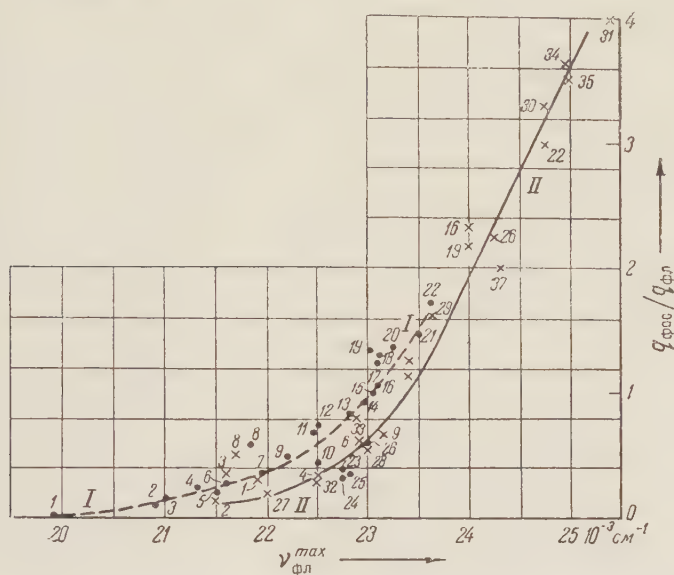


Рис. 1. Нумерация растворителей (ст.—среды, образующие при -196° стеклообразную массу): 1 — кристаллическое состояние, 2 — вода, 3 — бензол, 4 — четыреххлористый углерод, 5 — ментол, 6 — α -хлор-нафталин, 7 — уксусная кислота, 8 — анизол, 9 — нитрометан, 10 — диоксан, 11 — триэтиламин (ст.), 12 — формамид, 13 — пропилацетат (ст.), 14 — этилацетат, 15 — *o*-муравьиный эфир, 16 — ацетон, 17 — третичный бутиловый спирт (ст.), 18 — уксусный ангидрид (ст.), 19 — метиловый спирт, 20 — глицерин (ст.), 21 — хлороформ, 22 — этиловый спирт (ст.), 23 — диизопропиловый эфир, 24 — диизобутиловый эфир, 25 — диизоамиловый эфир (ст.), 26 — толуол (ст.), 27 — изооктан, 28 — псевдокумол, 29 — *m*-ксилол, 30 — пиридин, 31 — бутиловый спирт (ст.), 32 — *n*-гексан, 33 — *o*-ксилол, 34 — изобутиловый спирт (ст.), 35 — изопропиловый спирт (ст.), 36 — клей № 235 (ст.), 37 — диэтиловый эфир

Результаты измерений $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ для производных фталимида представлены на рис. 1—3 в сопоставлении с частотами максимумов соответствующих спектров флуоресценции. Точность определения положения точек, характеризующих связь между $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ и $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$, сильно различается в зависимости от величины $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$. Наибольшая точность достигается в случае $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ порядка 0,2—1. В случае очень малых $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ падает достоверность определения интенсивности фосфоресценции. При слишком больших $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ точность определения положения точек понижается из-за уменьшения точности определения $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ и формы спектров флуоресценции. В общем, значения $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$, приводимые в настоящей работе, более точны, чем в работах (5, 8), где, как указано в статье (5), определение части величин $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ было произведено по отношению показаний регистрирующего прибора на спектрально неразложенные потоки фосфоресценции и суммарного излучения.

На рис. 1 изображены $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ в зависимости от $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ при -196° у 3-метилацетиламино-6-ацетиламино-N-метилфталимида в 26 средах, различных по своей химической природе (I). Как видно, у этого вещества $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ в разных средах очень сильно отличаются: $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ в этиловом спирте при -196° равна 23500 см^{-1} , а в кристаллическом виде 19900 см^{-1} . Изменяются в широких пределах и $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ — от 0,04 в кристаллическом со-

стоянии 0,12 в воде до 1,75 в этиловом спирте. Все точки, полученные для данного вещества, группируются вдоль одной кривой, причем большинство из них хорошо укладывается на эту кривую. Более других выпадают точки в простых эфирах и толуоле (заниженные значения $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$) и в анизоле, где $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ несколько выше, чем следовало бы по кривой. Однако даже эти выпадающие из кривой точки не нарушают общей закономерности, занимая среднее положение по $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ и по величине $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$. Ход кривой показывает, что с увеличением $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ значение

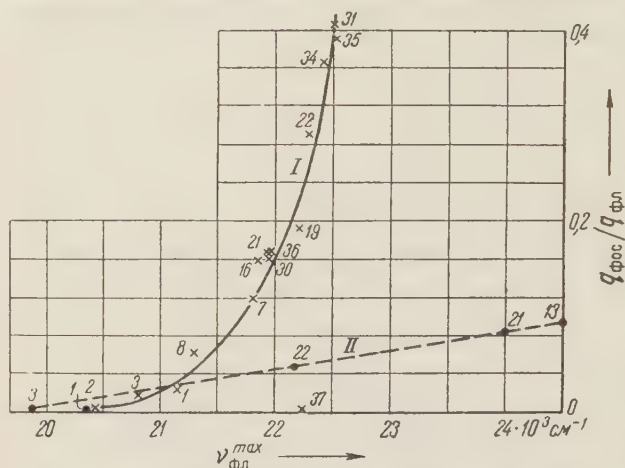


Рис. 2. Нумерация растворителей та же, что на рис. 1

$q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ возрастает. На том же рис. 1 изображена зависимость $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ от $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ при -196° у 3-ацетиламино-N-метилфталимида в 23 растворителях (II). Кривые I и II имеют одинаковый характер и почти повторяют друг друга.

На рис. 2 представлены зависимости $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ от $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ при -196° у 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида (I) и 4-гидроксид-N-метилфталимида (II). У этих соединений максимальные $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ имеют небольшие значения (0,4 и 0,10 соответственно).

Особенно интересными объектами для исследования оказались 3-гидроксид-N-метилфталимид (см. рис. 3; I) и 3-гидроксифталимид (II), у которых при -196° $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ колеблется от 17000 см^{-1} в воде до 26300 см^{-1} в хлороформе, а $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ — от 0,00 в воде до 10 в хлороформе. В этом случае для удобства по оси ординат нанесены $q_{\text{фос}}/q_{\text{с.и.}}$. Большинство точек хорошо охватывается кривой, общей для обоих аналогов.

Казалось бы, что приведенные данные убедительно подтверждают предположение о том, что вероятность перехода в метастабильное состояние возрастает со смещением спектра флуоресценции в коротковолновую сторону*. Однако против предложенного выше материала могут быть выдвинуты возражения чисто экспериментального характера.

Как указывалось в работе (4), у многих аминопроизводных фталимида при -196° в стеклообразных средах максимумы спектров флуоресценции занимают одно и то же положение — при наибольших частотах для данного вещества. С другой стороны, максимумы спектров в кристаллическом состоянии занимают положения при наименьших частотах по сравнению с их положением в большинстве других сред. Поскольку при замораживании многие среды закристаллизовываются, может возникнуть законное предположение, что наблюдающийся эффект связи между $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ и $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ объясняется тем, что большая или меньшая часть растворенного флуоресцирующего вещества при кристаллизации растворителя тоже кристаллизуется. Тогда наложением спектров выпавшего вещества и частично оставшегося стеклообразного раствора можно было бы получить, в зависимости от относительного количества той или иной компоненты, различные промежуточные положения спектров. С другой стороны, и отноше-

* Объем статьи не позволяет рассмотреть аналогичные зависимости $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ от $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$, наблюдающиеся у соединений из других химических классов.

ние $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ зависело бы от относительного количества выпавшего в кристаллическом виде флуоресцирующего вещества и оставшегося в растворе. Такой распад раствора симулировал бы зависимость $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ от $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$. Однако в работе авторов ⁽⁴⁾ показано, что сдвиг спектров $\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$ в некоторых снегообразных средах к меньшим частотам, по-видимому, не может быть отнесен за счет выпадения флуоресцирующего вещества в кристаллическом виде. Прежде всего, против этого говорят случаи, когда в снегообразной среде спектр сдвинут в длинноволновую сторону больше, чем у вещества в кристаллическом виде. Далее, в случае промежуточных положений спектров спектры должны были бы расширяться, а то и становиться двугорбыми, так как спектры в кристаллическом виде и в стеклообразных средах иногда очень сильно различаются. На самом деле этого не наблюдается. Наконец, в случае правильности этого предположения спектры в снегообразных средах очень сильно зависили бы от способа охлаждения и от концентрации вещества. В большинстве же случаев $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ и спектры флуоресценции определялись при двух концентрациях, стлечающихся в 10—100 раз (в пределах 10^{-6} — 10^{-7} г/см³). Зависели бы спектры также и от того, использовано ли производное N-метилфталимида или его безметильный аналог, поскольку их растворимости сильно различаются, а спектры флуоресценции у аналогичных метильных и безметильных производных фталимида в кристаллическом виде сильно смещены относительно друг друга. Несмотря на то, что предлагаемый материал получен в значительной степени на закристаллизованных системах, и в случае стеклообразных систем, в отношении которых нельзя выдвинуть никаких возражений, получены те же результаты, что и со снегообразными, и при этом все они укладываются в одну закономерность.

Таким образом, приведенные данные показывают, что в большинстве сред отношения $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ совсем не зависят от природы среды или ее состояния, но полностью определяются положением спектра излучения. По-видимому, следует считать, что связь между $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ и положением спектра флуоресценции действительно существует, что указывает на соответствующее изменение вероятности перехода в метастабильное состояние с изменением положения полосы флуоресценции.

Таким образом, приведенные данные показывают, что в большинстве сред отношения $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ совсем не зависят от природы среды или ее состояния, но полностью определяются положением спектра излучения. По-видимому, следует считать, что связь между $q_{\text{фос}}/q_{\text{фл}}$ и положением спектра флуоресценции действительно существует, что указывает на соответствующее изменение вероятности перехода в метастабильное состояние с изменением положения полосы флуоресценции.

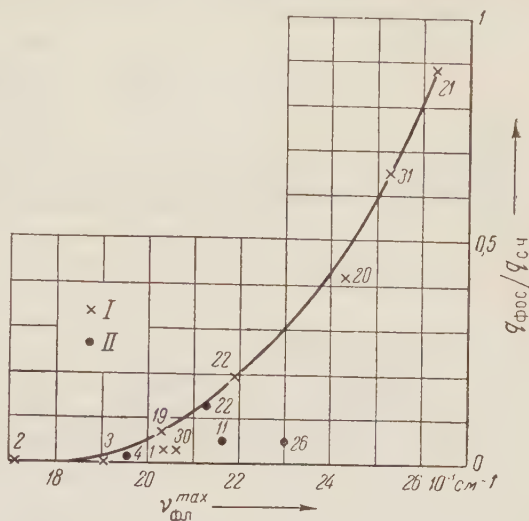


Рис. 3. Нумерация [растворителей та же, что на рис. 1

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик, Оптика и спектроскопия, **1**, 161 (1956).
- ² В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Н. А. Кондараки, ДАН, **117**, № 3 (1957).
- ³ В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик, Оптика и спектроскопия, **2**, 402 (1957).
- ⁴ В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Оптика и спектроскопия (в печати).
- ⁵ В. В. Зелинский, В. П. Колобков, ДАН, **101**, 241 (1955).
- ⁶ Б. Я. Свешников, Диссертация, ФИАН, 1951.
- ⁷ В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Оптика и спектроскопия, **1**, 560 (1956).
- ⁸ В. В. Зелинский, Н. П. Емец, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 507 (1956).

Поступило
4 XI 1957

В. А. КИСЕЛЕВА и Е. И. КОНДОРСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ В ДИАПАЗОНЕ САНТИМЕТРОВЫХ ВОЛН

(Представлено академиком И. К. Кикоиным 15 X 1957)

Вращение плоскости поляризации ферритов исследовалось в работах (1-6). Однако до настоящего времени температурная зависимость эффекта Фарадея в области сильных полей не была изучена.

Целью настоящей работы являлось исследование вращения плоскости поляризации волны длиной 3,2 см в никель-магниевого ферритах $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ при температурах от -196 до $+220^\circ$. Измерялись: угол поворота плоскости поляризации, эллиптичность и затухание волны, прошедшей через образец феррита, помещенный в продольное постоянное магнитное поле. Состав образцов ферритов соответствовал значениям x , равным: 0,2; 0,3; 0,5; 0,75; 1.

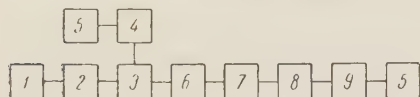


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. 1 — клинотронный генератор; 2 — направленный аттенюатор; 3 — направленный ответвитель; 4 — индикатор стоячей волны 60-И; 5 — усилитель 28-И; 6 — согласующий шлейф; 7 — волноводная система с ферритом, помещенная в сосуд Дьюара; 8 — вращающееся сочленение; 9 — детекторная головка

Блок-схема установки приведена на рис. 1. Волноводная система была осуществлена таким образом, что участок ее, в который помещался образец, можно было опускать в сосуд Дьюара, заполненный охлаждающим веществом: сухим льдом или жидким азотом. Круглый волновод имел диаметр 23 мм. Прямоугольный волновод имел размеры $a = 19$ мм и $b = 3$ мм. Размер a был выбран из тех соображений, чтобы длина волны не была близка к критической.

Длина волны в волноводе λ_g при этом равнялась

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - (\lambda_0 / \lambda_{кр})^2}} = 5,9 \text{ см} \quad (\lambda_0 = 3,2 \text{ см}).$$

Уменьшение размера b для волны типа H_{10} , как известно, ведет к изменению волнового сопротивления, что в данном случае было несущественно, так как этот участок волновода согласовывался с волноводом стандартного сечения с помощью трансформатора сопротивлений. Размер $b = 3$ мм был выбран из конструктивных соображений.

Для того чтобы контрольно-измерительная аппаратура не подвергалась охлаждению, часть волноводной системы, опущенная в сосуд Дьюара, была изолирована от остальной волноводной системы. Изолирующие отрезки волновода были изготовлены: прямоугольный — из плексигласа, круглый — из текстолита. Внутренние поверхности этих волноводов были посеребрены. Образцы в форме стержней длиной 50 мм и диаметром 5 мм крепились в пенополистироловых держателях. Поглощающие пластины были расположены так, чтобы они поглощали волну с поперечной поляризацией.

Для получения магнитных полей в установке был использован соленоид, состоящий из отдельных галет. Галеты были изготовлены из прямоугольных медных трубок, по которым протекала вода для охлаждения. Система реостатов давала возможность плавно менять ток от 0,06 до 120 а. Соленоид давал возможность получать поля до 5500 эрст.

В качестве источника питания был использован генератор 51-И. Индикатором служил усилитель 28-И, к которому подключалась детекторная головка. Детекторная головка присоединялась к волноводной системе с помощью вращающегося сочленения, на котором была нанесена шкала. В качестве развязки кистрона применялся направленный аттенюатор. Для того чтобы не происходило обледенение образца и внутренних стенок волноводной системы, через нее пропусклся сжатый воздух. Сжатый воздух предварительно осушался. При работе с высокими температурами была использована аналогичная установка. Для получения высоких температур на волноводный участок, в который помещался феррит, была бифилярно намотана спираль из нихрома. Для изоляции контрольно-измерительной аппаратуры нагреваемый участок волновода отделялся от остального волноводного тракта участками волноводов с водяными рубашками. Измерение температуры производилось с помощью термопары медь — константан, один конец которой приводился в непосредственное соприкосновение с испытываемым образцом. После того как температура образца окончательно устанавливалась, термопара удалялась из волновода, и контроль температуры во время эксперимента производился по другой термопаре, один конец которой был прикреплен к внешней стенке волноводов в том месте, где находился образец.

Измерение угла поворота плоскости поляризации производилось с помощью вращения детекторной головки, которая устанавливалась в такое положение, чтобы прибор усилителя 28-И давал минимальные показания. Измерение эллиптичности и затухания производилось с помощью калиброванного аттенюатора методом замещения. Затухание измерялось только до поля порядка 1200 эрст, ибо вблизи резонанса в эти измерения вносятся большая ошибка из-за роста эллиптичности.

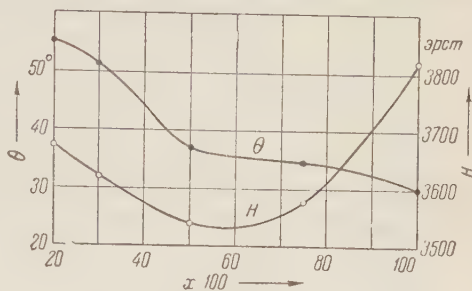


Рис. 2. Угол вращения плоскости поляризации θ при подмагничивающем поле 1200 эрст. и величины резонансного поля H при комнатной температуре для образцов различного состава

Таблица 1

Значение эллиптичности и затухания образца с составом $\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$

H , эрст	Эллиптичность в дБ					H , эрст	Затухание в дБ		
	-196°	-77°	$+20^\circ$	$+120^\circ$	$+220^\circ$		-196°	$+20^\circ$	$+220^\circ$
0	24	24	24	25	27	0	1,6	0,3	0,2
1000	22	22	22	25	26	100	0,6	0,25	0,2
2000	9,5	11	11,5	15	17,5	200	1,2	0,25	0,2
3000	9	9,5	10	11	12	500	1,2	0,25	0,2
3700	4,5	5	5	4	0,5	1000	1,2	0,4	0,2
4000	0,5	0,5	0,5	1	6	1200	1	0,5	0,2
4100	0,5	1	1,5	4	14				
4800	22	25	26	30	30				

На рис. 2 приведена кривая зависимости угла θ вращения плоскости поляризации при магнитном поле 1200 эрст. и величины резонансного поля от величины x , характеризующей состав феррита. На рис. 3 приведены кри-

вые, характеризующие зависимость угла θ от напряженности магнитного поля при различных температурах для образца с $x = 0,3$. В табл. 1 приве-

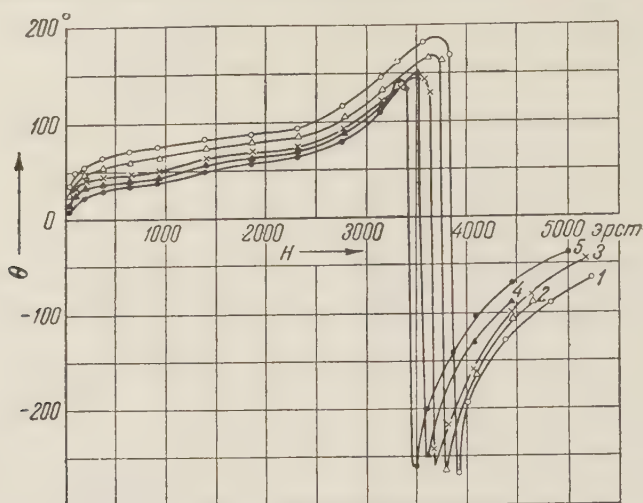


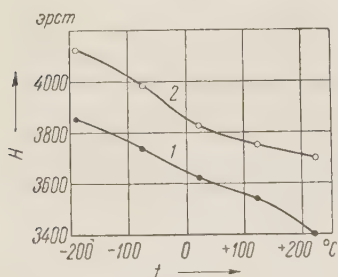
Рис. 3. Зависимость угла вращения плоскости поляризации θ от величины магнитного поля H при различных температурах. 1 — при -196° ; 2 — при -77° ; 3 — при $+20^\circ$; 4 — при $+120^\circ$; 5 — при $+220^\circ$. Длина образца 50,2 мм

дены значения эллиптичности и затухания того же образца при различных температурах. При исследовании других образцов никель-магниевого

системы наблюдались аналогичные изменения угла вращения плоскости поляризации. Уменьшение θ с ростом температуры и приближением ее к температуре Кюри связано с тем, что при этом сближаются значения μ_- и μ_+ . Действительных частей эффективной проницаемости для отрицательной и положительной компонент волны, поляризованной по кругу, и уменьшается разность $(\mu_-)^{1/2} - (\mu_+)^{1/2}$, входящая в известную формулу для θ .

На рис. 4 представлены кривые зависимости величины резонансного поля от температуры образцов с x , равным 0,3 и 1.

Рис. 4. Зависимость величины резонансного поля от температуры. 1 — $x = 0,3$; 2 — $x = 1$



Из приведенных данных, а также из данных, полученных при исследовании других образцов, вытекает, что с повышением температуры область резонанса смещается в сторону меньших полей. Это смещение, по-видимому, связано с изменением поля анизотропии.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. G. Sakiotis, H. N. Chuit, Trans. Inst. Rad. Eng., № 2, 11 (1953).
- ² H. G. Beliers, Philips Res. Rep., 9, 131 (1954).
- ³ К. М. Поливанов, Я. Н. Колли, М. Б. Хасина, Изв. АН СССР, сер. физ., 18, № 3, 350 (1954).
- ⁴ Н. Н. Непримеров, Изв. АН СССР, сер. физ., 18, № 3, 368 (1954).
- ⁵ Н. А. Смольков, Изв. АН СССР, сер. физ., 18, № 3, 378 (1954).
- ⁶ В. Л. а х, Proc. Inst. Rad. Eng., 44, № 10, 1368 (1956).

Академик В. В. ШУЛЕЙКИН

КАК РЫБА-ЛОЦМАН ДВИЖЕТСЯ СО СКОРОСТЬЮ АКУЛЫ

Известно, что акул на их переходах в океане сопровождают небольшие рыбы семейства ставридовых — так называемые лоцманы (*Naucrates ductor*). Полагают, что обеим рыбам такие совместные переходы взаимно выгодны для добывания пищи, и акулы никогда не трогают лоцманов, обладающих характерной отличительной окраской: темными полосами на светлом фоне (см. рис. 1).

При первом же взгляде на рис. 1 видно, что форма рыбы не похожа на форму тела лучших пловцов среди рыб — макрелей, пеламид. В частности, мало способствует быстродности лоцмана его короткий корпус. Удивительным кажется — каким образом рыба-лоцман не отстает от акулы во время ее больших переходов?

Действительно, максимальная скорость движения, доступная рыбе, тесно связана с длиной ее тела, как это было показано автором настоящей статьи ((¹), стр. 896).

Во время стоянки экспедиционного судна «Седов» на одной из океанографических станций в Атлантическом океане, была поймана акула длиной 185 см и сопровождавший ее лоцман (один из трех) длиной 21 см. По теоретической кривой из работы (¹), проверенной по многочисленным измерениям, легко определить наибольшую скорость, доступную такой акуле, — около 770 см/сек, и наибольшую скорость, доступную такому лоцману, — около 275 см/сек.

На основании исследований Л. А. Ковалевской (²) можно считать, что скорости миграций, дальних переходов у всех рыб составляют приблизительно одну и ту же долю от доступной им максимальной скорости. Значит, никак нельзя допустить, что рыба-лоцман поспевает за акулой, плывя обычным способом: ведь их скорости отличаются между собой втрое.

Вторая фотография, сделанная на «Седове», подсказала объяснение кажущегося парадокса. Это — фотография акулы с тремя ее лоцманами, снятая Н. Г. Клоковым с палубы судна перед тем, как акула, ходившая за кормой «Седова», была поймана.

На рис. 2, на котором воспроизведена эта фотография, контуры сильно искажены из-за преломления световых лучей на поверхности мелких волн и из-за бликов на их поверхности. Однако хорошо видно, что лоцманы ходят совсем близко к корпусу акулы, даже когда она движется с заведомо малой скоростью; притом два лоцмана держатся близ хвостовой части акулы, хотя там их должны сильнее всего тревожить поперечные колебания тела акулы.

Естественно предположить, что лоцманы на больших скоростях движения акулы держатся в слое трения, примыкающем непосредственно к поверхности тела акулы: ведь этот пограничный слой достигает наибольшей



Рис. 1

толщины именно близ хвостовой части всякого движущегося тела. Таким образом лощманы не будут отставать от акулы во время ее перехода в океане. Когда акула «лежит на позиции», лощманы могут свободно ходить вблизи от нее и, как полагают некоторые гидробиологи, содействовать акуле в отыскании пищи.

Работая над методами расчета дирижаблей, гидродинамики показали, что отношение толщины Δ слоя трения к длине L сигарообразного тела вращения выражается через число Рейнольдса Re :

$$\frac{\Delta}{L} = \frac{C}{Re^n}. \quad (1)$$



Рис. 2

Само число Re , как известно, зависит от характерного размера d тела, скорости его движения V и кинематической вязкости ν , в данном случае — кинематической вязкости воды. В формуле (1) C — константа, показатель степени n зависит от числа Рейнольдса.

Значение константы C связано с положением исследуемого поперечного сечения на оси тела вращения. В частности, на рис. 3 кривая a воспроизводит, по К. К. Федяевскому⁽³⁾, нараста-

ние относительной толщины Δ/L пограничного слоя трения при удалении от переднего конца тела на относительное расстояние x/L . Кривая a соответствует значению числа Рейнольдса $Re = 15,9 \cdot 10^6$, и нам придется сделать пересчет применительно к интересующему нас случаю.

Примем за характерный размер высоту тела акулы y наибольшего поперечного сечения $d = 37$ см. Скорость $V = 770$ см/сек, $\nu = 10^{-2}$. Следовательно, в нашей задаче $Re = 2,85 \cdot 10^6$.

На основании другой диаграммы в работе⁽³⁾ (фиг. 5) можно положить в соответствии с этим $n = 1/6,5$. Простой пересчет по формуле (1) даст вместо кривой a рис. 3 новую кривую b для исследуемой задачи. В частности, для двух точек в хвостовой части корпуса акулы получаются числовые значения

$$\begin{aligned} \text{для } x/L = 0,82 \quad \Delta/L &= 0,021; \\ \text{для } x/L = 0,85 \quad \Delta/L &= 0,0236. \end{aligned}$$

Полагая длину тела акулы L равной 185 см, найдем, что на расстоянии 33 см от конца хвоста толщина пограничного слоя трения достигает около 4 см, а на расстоянии 28 см от конца хвоста — около 4,5 см. Как известно, в пределах этого слоя скорость движения воды меняется по сложному криволинейному закону, который должен еще более осложниться при наличии в этом слое тела лощмана. Однако можно поручиться, что «прилипание» внутренней границы слоя трения к корпусу акулы должно обеспечить лощману движение вперед со скоростью акулы: ведь вода на поверхности раздела с телом акулы движется с этой скоростью. Ширина же корпуса самого

лоцмана такова, что она вмещается в пределах слоя трения даже в рассмотренном примере.

Мы произвели расчет лишь применительно к сравнительно небольшой акуле. Некоторые акулы достигают длины 12 м и более. В соответствии с этим растут размеры тела их лоцманов, доходя до 70 см. При этих условиях скорость акулы, вычисленная по диаграмме автора ⁽¹⁾, может дойти до 1200 см/сек, а скорость большого лоцмана, доступная при длине 70 см, составляет примерно 440 см/сек, т. е. снова около 1/3 от скорости акулы.

Рейнольдсово число здесь $Re = 12 \cdot 10^6$, а соответствующее ему значение показателя степени в (1) $n = 1/7$ (по работе ⁽³⁾). Произведя пересчет кривой α К. К. Федяевского, воспроизведенной на рис. 3, найдем кривую β рис. 3. В частности, на расстоянии 180 см от конца хвоста 12-метровой акулы толщина пограничного слоя трения достигает около 23 см. Очевидно, что в пределах такого слоя легко вместится даже большой лоцман, ширина тела которого не превосходит 8 см.

Интересно выяснить: что произойдет с рыбой-лоцманом, если она на ходу случайно выйдет за пределы слоя трения и попадет в область потенциального потока вокруг тела акулы?

Легко показать, что она будет мгновенно возвращена в слой трения под действием громадной пондеромоторной силы притяжения, которая возникает при движении обеих рыб в потенциальном потоке параллельными курсами.

Действительно, если в воде движутся параллельными курсами со скоростью V два шара с радиусами r_1 и r_2 , центры которых находятся на расстоянии b один от другого (в плоскости, перпендикулярной к направлению движения), то сила взаимного притяжения f выражается формулой Бьеркнеса (⁽¹⁾, стр. 877).

$$f = \pi \delta V^2 \frac{r_1^3 \cdot r_2^3}{b^4} \text{ дин,} \tag{2}$$

где δ — плотность воды.

Мы получим заведомо заниженную величину силы f , если заменим корпус акулы (применительно к первому случаю) шаром с радиусом 18,5 см, а корпус лоцмана — шаром с радиусом 4 см. Расстояние между центрами шаров примем $b = 29$ см. Тогда, произведя вычисления по формуле (2) и перейдя от дин к килограммам, найдем, что даже явно заниженная сила притяжения будет $f = 1$ кг.

Этот чисто ориентировочный подсчет позволяет предполагать, что рыба-лоцман может двигаться фактически «на буксире лагом» у акулы даже близ передней части ее корпуса: хотя там пограничный слой и тоньше, чем у хвостовой части корпуса, но даже там пондеромоторные силы не дадут лоцману оторваться от корпуса акулы.

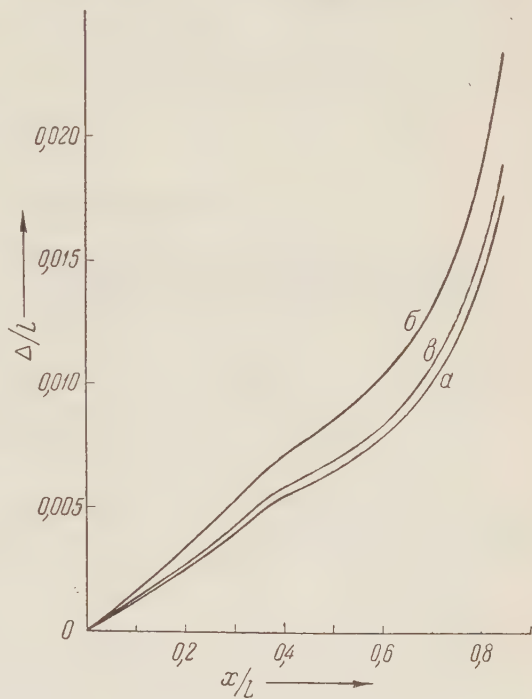


Рис. 3

По некоторым литературным данным, рыбы-лоцманы иногда сопровождают корабли (⁴) на тысячи миль. В свете изложенного ясно, что движение лоцманов в пограничном слое трения кораблей обеспечено еще лучше: слой трения тут превышает 100 см, и полностью отсутствуют поперечные колебания, которые неизбежны при движении акулы.

Примечание при корректуре. Когда эта статья была сдана в печать, А. Н. Световидов сообщил автору, что по имеющимся сведениям рыба-лоцман откладывает икру на кожу акул и на подводную часть корпуса кораблей, а затем оберегает икринки до самого появления мальков. Совершенно очевидно, что такие функции лоцман может выполнять только держась в пограничном слое трения.

Поступило
7 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Шулейкин, Физика моря, 1953. ² Л. А. Ковалевская, Тр. Морск. гидрофиз. инст. АН СССР, 7, 161 (1956). ³ К. К. Федяевский, Тр. ЦАГИ, в. 179 (1934). ⁴ БСЭ, 25, 429 (1954).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. С. РАДЧИК и В. С. РАДЧИК

**О ДЕФОРМАЦИЯХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ ТРЕНИИ
СКОЛЬЖЕНИЯ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 I 1958)

При взаимном трении со скольжением двух неравновеликих поверхностей одна из них находится в состоянии постоянного контакта, в то время как контакт на другой непрерывно меняется.

Так, в паре вал — подшипник площадка контакта на валу в течение одного оборота переменна, тогда как обычно площадка на вкладыше остается одной и той же. Аналогичную картину можно отметить и для большинства фрикционных узлов: зеркало цилиндра — поршневое кольцо, ползун — направляющая и др.

В работах ^(1,2) была отмечена необратимость износа пар деталей из таких материалов, как баббит, бронза, сталь. Весовой износ баббита, нанесенного на вращающийся вал, оказался в 4 раза больше весового износа баббита, нанесенного на неподвижный вкладыш. Бронза в тех же испытаниях показала различие в 2,5 раза, сталь в 2 раза.

Подобные результаты мы наблюдали во всех других испытаниях, проведенных по наиболее распространенным схемам изнашивания, причем степень различия в износе одного и того же материала на сопряженных поверхностях менялась в зависимости от частоты изменения контакта.

В цитированных выше работах это явление объяснялось неодинаковым характером деформаций на поверхности с переменным контактом и контактом постоянным. В ⁽¹⁾ была также дана попытка приближенного теоретического обоснования явления; там же приведен опыт с резиновой моделью. Однако высказанное предположение носило в целом гипотетический характер, так как ничем не доказывалось распространение существенных по величине деформаций на область поверхности, находящейся вне границы непосредственного контакта. Произведенные впоследствии опыты с очевидностью подтвердили это обстоятельство и, следовательно, указали на перемену знака деформации на большей поверхности при относительном скольжении другого элемента трущейся пары.

Первая серия опытов была произведена по схеме рис. 1а. Ползун 1 крепился на конце поворотного рычага, перемещение которого осуществлялось вручную. По обеим сторонам площадки трения на ползуне и дорожки трения на плоскости 2₁ наклеивались датчики, по два на каждую поверхность.

Предварительная тарировка прибора устраняла постороннее влияние деформаций, связанных с нормальным усилием на контакте. Это усилие создавалось при помощи болта.

На рис. 1б приведена характерная для этой серии опытов осциллограмма. Из рассмотрения ее следует, что общая деформация поверхности с постоянным контактом (ползуна) оставалась все время одного знака и примерно неизменной по величине. В то же время деформация поверхностного слоя неподвижной плоскости меняла знак в течение одного хода пол-

зуна (от сжатия к растяжению), проходя через черту нулевого шлейфа в точке, соответствующей середине длины датчиков.

Вторая серия опытов произведена с вращающимися роликами (рис. 2 а), которые крепились на шпинделях машины Амслера, обеспечивающей механическую передачу вращения и нагружение.

Оба ролика, ведущий (ВЩ) и ведомый (ВМ), были изготовлены из стали 3. Ведомый ролик нагружался дополнительно моментом при помощи тормозного устройства.

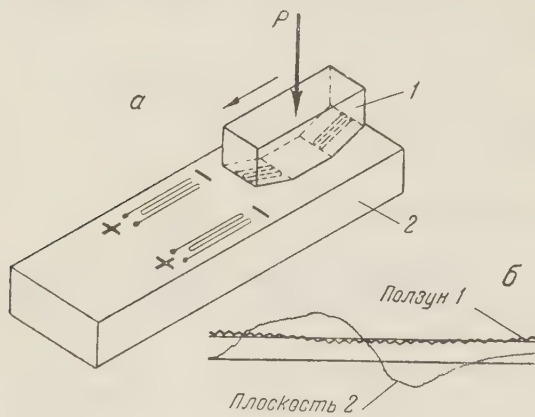


Рис. 1

Степень деформации поверхностного слоя меняется соответственно величине силы трения: большему значению тормозного момента соответствует большая величина амплитуды деформации (рис. 2 з).

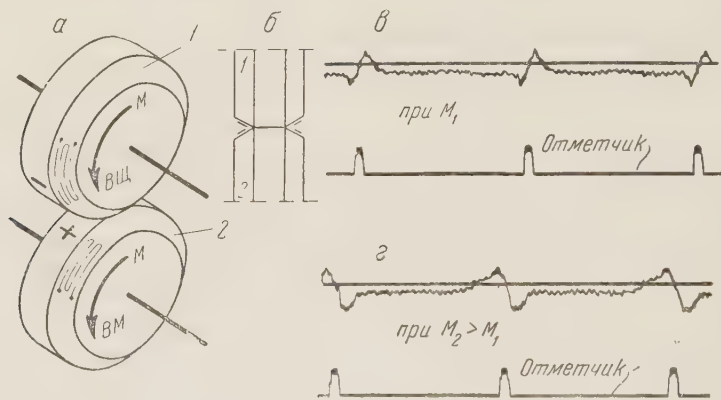


Рис. 2

Изменение знака деформации на поверхности с переменным контактом, по нашему мнению, является причиной ее повышенного износа.

Здесь возможно одновременное возникновение усталостных явлений, проникающих на значительную глубину, и поверхностных трещин на участках, следующих за контактом. Последнее тем более вероятно, что переходящие в зону растяжения участки поверхности подвергаются сжатию, а также претерпевают влияние высоких температур непосредственно на контакте, что в совокупности способно сообщить им значительную пластическую деформацию и высокую хрупкость. Все вышесказанное можно дополнить соображениями, изложенными в работе Д. Н. Гаркунова (3).

Проведенное авторами экспериментальное исследование подтверждает те работы, в которых учитываются пластические и упругие деформации по-

верхностного слоя и возникающие в этом слое вибрации, в частности, теоретический анализ сухого трения, приведенный в работе (4).

Изменение знаков деформации, которое претерпевает большая из двух трущихся поверхностей, требует введения самостоятельного критерия износостойкости с точки зрения способности поверхностных слоев сопротивляться воздействию переменных напряжений под действием касательных усилий.

Поступило
20 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. С. Радчик, Сборн. трудов Киевской конференции по повышению износостойкости и срока службы машин, 1955. ² В. С. Радчик, А. С. Радчик, Зав. лаб., № 2 (1954). ³ Д. Н. Гаркунов, ДАН, 104, № 2 (1955). ⁴ И. В. Крагельский, В. С. Щедров, ЖТФ, 18, в. 6 (1948).

П. А. САВИНЦЕВ и В. Е. АВЕРИЧЕВА

О ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ КОНТАКТНОГО СЛОЯ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 11 XII 1957)

Физические свойства поликристаллов в значительной степени зависят от свойств границы соприкосновения зерен. Представляет интерес изучение явлений, происходящих на поверхности соприкосновения кристаллов, в зависимости от ориентации их, от химического состава и других факторов. Изучение свойств на граничных поверхностях, встречающее затруднения при исследовании на структурах, полученных при затвердевании расплава, может быть облегчено наблюдением явлений на границе двух монокристаллов, ориентацию граней которых можно менять произвольно. В этих условиях возможно вести испытание и на кристаллах, подвергавшихся ранее различным воздействиям.

Поверхностные частицы находятся в условиях, отличающихся от условий для внутренних частиц. Обладая большей потенциальной энергией, они более подвижны, причем подвижность их увеличивается с температурой, что способствует перемешиванию частиц пограничных поверхностей и может привести к появлению жидкой фазы.

Появление жидкости на границе двух кристаллов, которые могут образовывать эвтектические смеси, наблюдалось неоднократно ⁽¹⁻³⁾. Это явление названо контактным плавлением ⁽²⁾ и было использовано ^(4,5), для

Таблица 1

Температура плавления плоскости контакта щелочногалогидных кристаллов (°C)

Компоненты		t_A	t_B	t_1	$t_A - t_1$	$t_B - t_1$	Примечания
A	B						
LiCl	KCl	600	790	420	180	370	Системы, имеющие эвтектику
KCl	NaF	790	995	640	150	355	
KJ	NaCl	710	810	540	170	270	
KJ	KBr	710	768	685	25	83	
KJ	KCl	710	790	595	115	195	
KBr	KCl	768	790	750	18	40	Системы, образующие твердые растворы
KCl	NaCl	790	810	660	130	150	
NaBr	KCl	770	790	646	124	144	
KJ	NaBr	710	770	560	150	210	
NaJ	KJ	700	710	580	120	130	
KBr	NaBr	768	770	670	98	100	
NaJ	NaBr	700	770	640	60	130	
LiCl	NaBr	600	770	520	80	250	
LiCl	NaJ	600	700	470	130	230	
LiCl	KF	600	980	560	40	420	
NaBr	KF	770	980	648	122	332	
NaJ	KBr	700	768	580	120	188	
LiCl	KBr	600	768	390	210	378	
LiCl	KJ	600	710	440	160	270	
LiCl	NaF	600	995	560	40	435	
NaJ	KCl	700	790	624	76	166	

нахождения эвтектических точек многих систем. Для объяснения этих опытов была предложена ⁽⁶⁾ гипотеза о зависимости молекулярных взаимодействий разнородных и однородных частиц от температуры. Температура контактного плавления t_1 рассматривается как температура, при которой происходит изменение в молекулярном взаимодействии. При $t < t_1$ преобладает взаимодействие однородных атомов, при $t > t_1$, наоборот, преобладает взаимодействие разнородных.

Можно полагать, что подобный характер молекулярных взаимодействий имеет место и у кристаллов, могущих образовывать твердые растворы. Для проверки этого были поставлены опыты со щелочногалоидными кристаллами. Первые результаты получены на поликристаллических образцах. Образцы, приведенные в соприкосновение, нагревались в тигельной печи. При температуре ниже температуры плавления каждого из кристаллов наблюдалось появление жидкости.

Обнаружено (см. табл. 1), что явление контактного плавления имеет место не только в эвтектических системах, но и в системах щелочногалоидных кристаллов, могущих образовывать твердые растворы.

В другой серии опытов приводились в контакт образцы, предварительно нагретые до температуры контактного плавления. Плавление наступало только в момент соприкосновения образцов. Это дает основание сделать заключение, что предварительная диффузия не оказывает заметного влияния на температуру контактного плавления.

Рентгенографическое исследование показало, что в результате контактного плавления могут образовываться как эвтектические структуры, так и твердые растворы.

Поступило
11 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. М. Флавицкий, ЖРФХО, 41, ч. 1, 739 (1909). ² Д. Д. Саратовкин, П. А. Савинцев, ДАН, 33, № 4 (1941); 58, № 9 (1947); 80, № 4 (1951). ³ С. В. Авакян, Н. Ф. Лашко, ДАН, 65, № 1 (1949). ⁴ М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс и др., ЖФХ, 27, в. 9 (1953). ⁵ М. Х. Глузман, В. П. Рубцова, ЖОХ, 27, 3, 704 (1957). ⁶ П. А. Савинцев, Изв. Томск. политехн. инст. 3, в. 1 (1951).

А. Г. АНИКИН и Г. М. ДУГАЧЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КОЛИЧЕСТВЕ 1—2 МЛ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 30 XI 1957)

Из большинства опубликованных работ по определению чистоты органических соединений по кривым кристаллизации исследования Россини (^{1,2}) являются, по-видимому, наиболее точными и наиболее теоретически обоснованными. К сожалению, очень часто вновь синтезированные органические вещества получают в незначительных количествах, и метод Россини оказывается практически не применимым, так как для определения чистоты по этому методу нужно довольно большое количество вещества (40—50 мл).

Это обстоятельство явилось причиной попыток уменьшить количество образца без нарушения основных требований метода Россини. Из условий метода Россини наиболее существенным является требование о поддержании термодинамического равновесия между жидкой и кристаллической фазами во время процесса кристаллизации.

Практически это условие выполняется применением перемешивания вещества, в большинстве случаев посредством обычной мешалки. Это условие затрудняет уменьшение количества вещества. Был сделан ряд попыток в этом направлении, наиболее серьезной из которых является, по-видимому, работа Пешкова (³), который, изменив конструкцию мешалки Россини и применив вместо термометра сопротивления термопару медь — константан, уменьшил объем образца до 7—8 мл и получил кривые кристаллизации вещества с точностью до $\pm 0,01^\circ$.

В совместной работе Пешкова с Тиличевым и Югановой (⁴) объем образца уменьшен до 3,5 мл, но мешалку в этом случае заменяла вставленная внутрь реакционного сосуда решетка из красной меди для выравнивания температурных градиентов, что является ухудшенным заменителем мешалки.

В ряде работ других исследователей, пытавшихся уменьшить количество исследуемого вещества, отсутствует применение перемешивания вещества (⁵), что нарушает условие Россини и делает неоправданным применение его метода расчета.

Наша работа посвящена попытке дальнейшего уменьшения величины образца до 1—2 мл без нарушения условия Россини о термодинамическом равновесии между кристаллами и жидкостью во время кристаллизации. Это достигается уменьшением реакционного сосуда и некоторым изменением конструкции мешалки.

Простейшая мешалка Россини представляет собой нихромовую проволоку, закрученную с одного конца в виде спирали (¹). Такая мешалка не подходит для работы с малыми количествами вещества, так как зазор между чехлом термопары и внутренними стенками реакционного сосуда получается очень маленьким, и вещество размазывается по стенкам сосуда. В результате этого спай термопары во время кристаллизации вещества находится не в веществе, а в образовавшейся воздушной прослойке между стенками чехла термопары и размазанным по стенкам сосуда веществом и термопара измеряет температуру этой воздушной прослойки, а не исследуемого вещества, что приводит к искажению результатов.

В данной работе нами используются мешалки двух видов. В одних слу-

чаях мешалка представляет собой нихромовую проволоку, с одного конца согнутую в замкнутое кольцо по диаметру реакционного сосуда (рис. 1а), в других — к кольцу нихромовой проволоки припаиваются три отростка из того же нихрома на равном расстоянии друг от друга (рис. 1б), которые и перемешивают вещество.

Мешалка приводится в движение мотором и движется вертикально с амплитудой 20—25 мм и со скоростью 60—85 движений в минуту.

В основном схема измерений остается той же, что и описанная в первой работе (6). Температура кристаллизации измеряется медь-константановой термопарой, градуированной по эталонному термометру сопротивления. Термопара, в отличие от прежней, изготавливается из более тонких проволочек (7), диаметром примерно 0,05 мм, и помещается в стеклянный чехол с внешним диаметром 2,5 мм. Так как чехол из-за малого диаметра сравнительно хрупок, следует хорошо центрировать термопару, чтобы ее не касалась мешалка во время перемешивания. Для этого реакционный сосуд изготавливают таким, чтобы верхняя часть его была шире, чем нижняя, где находится исследуемое вещество (рис. 1в). В верхней части сосуда находятся центрирующая пробка и крепление термопары в пробке, закрывающей сосуд с веществом. При работе с веществами, кристаллизующимися при температурах от -65 до -140° , когда хладагентом является жидкий азот, в рубашке реакционного сосуда для замедления скорости охлаждения создается вакуум 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. Кривые кристаллизации автоматически записываются с точностью $\pm 0,05^\circ$ на ленте реконструированного самопишущего потенциометра ЭПП-09 (8), который служит нуль-прибором к низкоомному потенциометру ПМС-48, компенсирующему часть эдс, развиваемую термопарой до записи кривой на самописце и измеряющему термоэдс в нужной точке кривой.

Из-за малого количества исследуемого вещества площадка на кривой получается небольшой и поэтому неудобной для вычислений. Для получения хорошей кривой необходимо увеличивать скорость движения диаграммной ленты самописца в два-три раза по сравнению с той, которая использовалась при записи кривых с образцами в количестве 7—10 мл. Так, для *n*-октана скорость ленты пришлось увеличить от 180 до 360 мм/час при уменьшении объема исследуемого образца от 10 до 1,5 мл. Для *n*-гептана — от 180 до 720 мм/час.

Количество примесей в веществе и его температура кристаллизации при условии полного отсутствия примесей определяются по формулам, данным в работах Россини (1, 9, 10). Простейшая из них (9):

$$N_2 = A(t_{f_0} - t_f), \quad (1)$$

где N_2 — количество примеси в мол. долях, A — криоскопическая константа, t_{f_0} — температура кристаллизации абсолютно чистого вещества (т. е. при условии полного отсутствия примеси), t_f — температура кристаллизации исходного образца и

$$t_{f_0} = t_f + (t_f - t_r), \quad (2)$$

где t_r — температура кристаллизации исходного вещества в той точке кривой, в которой уже закристаллизовалась половина вещества.

Криоскопическая константа A определяется измерением понижения

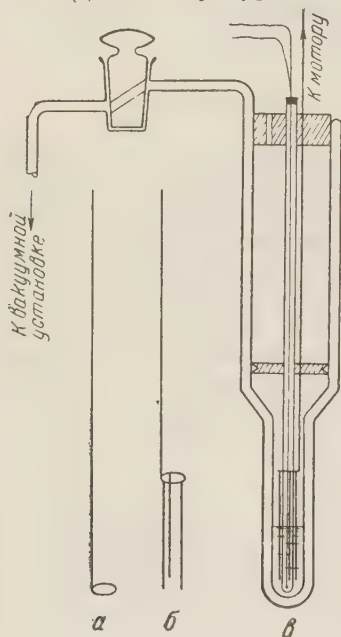


Рис. 1

температуры замерзания исходного образца в результате прибавления к нему измеренного количества подходящей искусственной примеси⁽⁹⁾, такой, чтобы полученный раствор подчинялся закону Рауля. Тогда имеет место следующее соотношение:

$$A = \frac{N_2^* \left(1 + \frac{1}{2} N_2^*\right)}{t_f - t_f'}, \quad (3)$$

где t_f' — температура кристаллизации исходного образца с искусственной примесью, N_2^* — искусственная примесь в мол. долях.

Описанным методом были исследованы пять углеводородов: *n*-гексан*, *n*-гептан, *n*-октан, метилциклопентан**, 2,5-диметилгексан*** в количестве 1,2—2 мл. Для всех веществ были определены количество примесей, температура кристаллизации исходного образца и вычисленная из экспериментальных данных температура кристаллизации абсолютно чистого вещества. Повторность кривых кристаллизации *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана и 2,5-диметилгексана составляет $\pm 0,05^\circ$, метилциклопентана $\pm 0,1^\circ$. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Количество исслед. вещ., мл	А, мол. дол./град		Т-ра замерз., °С			Количество примеси, мол.% (данные авторов)
		данные авторов	данные (*)	исходного образца (данные авторов)	абс. чистого		
					данные авторов	данные (²)	
<i>n</i> -Гексан	1,2	0,050	0,0495	— 95,63	— 95,30	— 95,347	1,60
<i>n</i> -Гептан	2,0	0,0504		— 90,98	— 90,57		2,05
	10,0	0,050	0,0507	— 91,00	— 90,58	— 90,610	2,10
<i>n</i> -Октан	1,4	0,0544		— 56,94	— 56,73		1,15
	8,0	0,050	0,0531	— 56,97	— 56,73	— 56,798	1,20
2,5-диметилгексан	1,2	0,0477		— 91,37	— 91,21		0,75
	5,0	0,0480	0,0467	— 91,38	— 91,20	— 91,200	0,80
Метилциклопентан	1,5	0,0455		—142,65	—142,43		1,00
	6,0	0,0454	0,0488	—142,68	—142,46	—142,455	1,00

Для проверки и сравнения параллельно исследовались те же образцы перечисленных веществ в количестве 6—10 мл. Расхождения результатов, полученных при работе с 1,2—2 и 6—10 мл образца, не превышают ошибку опыта. Наши данные о величинах температур кристаллизации абсолютно чистых веществ и криоскопических константах исследуемых веществ как для образцов в количестве 1,2—2 мл, так и для образцов в количестве 6—10 мл и данные о температурах кристаллизации абсолютно чистых веществ и криоскопических константах для этих же веществ⁽²⁾, в пределах указанной точности хорошо совпадают с данными (табл. 1).

Таким образом, показана возможность определения чистоты органических веществ в количестве 1—2 мл.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. J. Mair, A. R. Glasgow, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., **26**, № 6, 591 (1941). ² F. D. Rossini, B. J. Mair, A. J. Streiff, Hydrocarbons from Petroleum, № 121, 239 (1953). ³ В. П. Пешков, ЖФХ, **20**, № 8, 833 (1946). ⁴ М. Д. Тиличев, В. П. Пешков, С. А. Юганова, Журн. анал. хим., **4**, № 4, 298 (1949). ⁵ L. T. Carleton, Anal. Chem., **27**, 845 (1955). ⁶ А. Г. Аникин, Я. И. Герасимов, Г. М. Лугачева, Н. Н. Кожевников, ДАН, **110**, № 4, 567 (1956). ⁷ А. Г. Аникин, ЖФХ, **30**, № 3, 685 (1956). ⁸ Н. Н. Кожевников, ЖФХ, **30**, № 6, 1392 (1956). ⁹ A. R. Glasgow, A. J. Streiff, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., **35**, № 5, 355 (1945). ¹⁰ F. D. Rossini, ibid., **32**, № 6, 197 (1944).

* Получен от М. Б. Туровой, Московский университет.

** Получен от А. Ф. Платэ, Институт органической химии АН СССР.

*** Получен от А. Л. Либермана, Институт органической химии АН СССР.

И. И. КОРНИЛОВ и П. Б. БУДБЕРГ

ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 11 X 1957)

Установленный ранее характер химического взаимодействия титана в двойных системах (¹⁻³) является справедливым и для рассмотрения случая одновременного взаимодействия титана с двумя и большим числом компонентов. Химическая природа вступающих в реакцию элементов, их положение в периодической системе, соотношение атомных радиусов и тип кристаллической решетки, как было показано для титановых сплавов, находят свое отражение на диаграммах состояния двойных систем (^{1, 3}). Несомненно что эти же факторы должны определять характер взаимодействия титана в тройных металлических системах, а следовательно, и тип диаграмм состояния тройных систем на его основе.

Из вышеперечисленных положений, с учетом диаграмм состояния двойных систем, можно показать образование следующих типов диаграмм состояния тройных систем на основе титана.

1. Диаграмма состояния тройной системы с непрерывными твердыми растворами α - и β -модификаций титана может иметь место при одновременном взаимодействии с титаном его аналогов — циркония и гафния. Как известно, эти элементы IV группы имеют также две аллотропические модификации — α - и β -, аналогичные модификациям титана, что приводит к образованию в двойных системах Ti—Zr, Zr—Hf и Ti—Hf непрерывных твердых растворов как α -, так и β -модификации. Экспериментально эта тройная система не изучена, но по характеру взаимодействия в соответствующих двойных системах диаграмму состояния тройной системы Ti—Zr—Hf можно представить в том виде, как это показано на рис. 1. Она является единственной системой этого типа.

2. Диаграмма состояния тройной системы с непрерывными твердыми растворами β -титана и ограниченными твердыми растворами α -титана (рис. 2) может быть получена при одновременном взаимодействии титана с любыми двумя из четырех металлов V и VI групп периодической системы V, Nb, Ta и Mo. Указанные элементы имеют небольшое (по отношению к титану) различие атомных радиусов и кристаллическую решетку, изоморфную с решеткой β -титана. К этому типу относятся всего шесть тройных диаграмм состояния на основе титана с перечисленными выше четырьмя элементами. В настоящее время исследовано лишь две системы этого типа: Ti—Nb—Mo, Ti—V—Nb (⁴).

3. Диаграмма состояния с эвтектоидным превращением сплавов, богатых титаном, возникает при взаимодействии титана с элементами, снижающими температуру его полиморфного превращения и вызывающими эвтектоидный распад β -фазы. Такими элементами являются: H, Cu, Ag, Au, Pb, Si, Cr, W, U, Mn, Fe, Co и металлы платиновой группы — всего 16 элементов.

Эти элементы располагаются в I, IV, VI, VII и VIII группах периодической системы и образуют с α - и β -модификациями титана не только ограниченные, твердые растворы, но и металлические соединения. Наличие подобных соединений в соответствующих двойных системах позволяет производить триангуляцию в тройных системах и исследовать самостоятельно вторичные тройные системы с титаном.

Общий вид диаграммы состояния 3-го типа представлен на рис. 3. Всего подобных систем будет 120. Это системы Ti—Cr—Fe, Ti—Mn—Co и др.

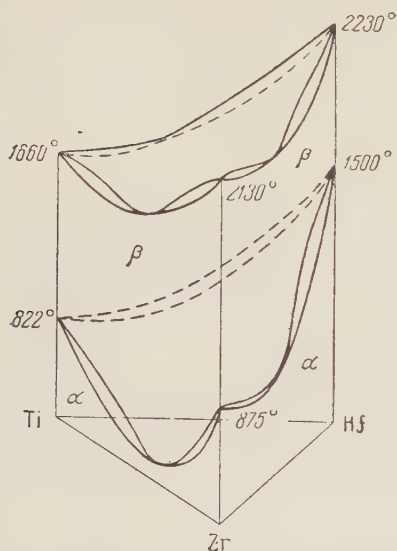


Рис. 1. Тройная система с непрерывными твердыми растворами α - и β -титана

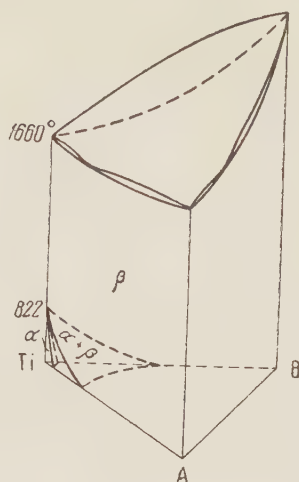


Рис. 2. Тройная система с непрерывными твердыми растворами β -титана и ограниченными α -титана

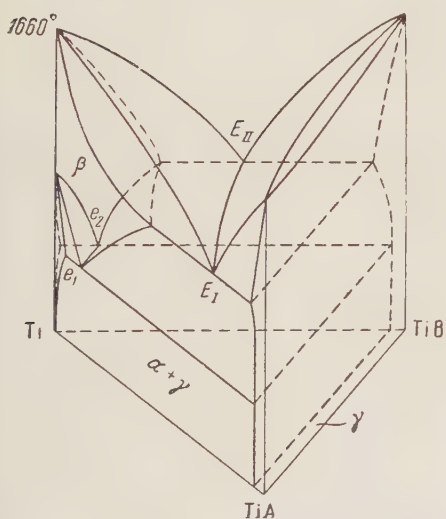


Рис. 3. Тройная система с эвтектидным превращением

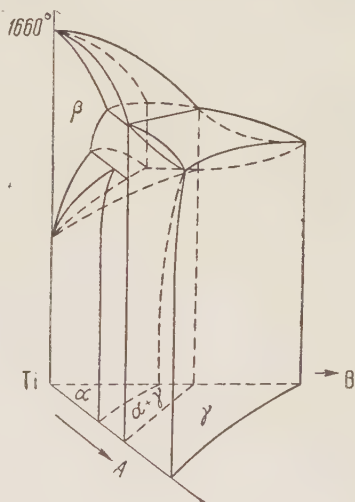


Рис. 4. Тройная система с перитектоидным превращением

4. Диаграмма состояния с перитектическим и перитектоидным типом превращения сплавов, богатых титаном, получается при его одновременном взаимодействии с элементами, повышающими температуру плавления и полиморфного превращения титана (C, N, O) или с элементами, снижающими температуру плавления, но повышающими температуру полиморфного превращения титана (Al, B, Ge, Sn). Тип диаграммы состояния с подобным характером взаимодействия компонентов представлен на рис. 4. Всего систем этого типа 21. Это системы Ti—C—N, Ti—Al—Sn и др.

5. Пятый тип диаграмм состояния тройных систем отвечает случаю, когда один из компонентов образует с α - и β -титаном непрерывный ряд твердых растворов, а второй — непрерывные твердые растворы только с

β -титаном и ограниченные с α -титаном, т. е. имеет место сочетание двойных диаграмм 1-го и 2-го типов⁽¹⁾. Таковыми системами, например, будут: $Ti-Zr-V$ и $Ti-Zr-Nb$. Общее число тройных систем этого типа 8.

6. Шестой тип диаграмм состояния тройных систем возникает в результате сочетания двойных диаграмм 1-го и 3-го типов, т. е. когда один из компонентов образует с α - и β -титаном непрерывные твердые растворы, а второй снижает температуру полиморфного превращения титана и вызывает эвтектондный распад β -фазы. Пример: система $Ti-Zr-Cu$. Общее число тройных систем этого типа 32.

7. Седьмой тип диаграмм состояния тройных систем титана имеет место, когда один из компонентов образует с α - и β -титаном непрерывные твердые растворы, а второй повышает температуру полиморфного превращения титана с последующей перитектической или перитектоидной реакцией, т. е. сочетание двойных диаграмм 1-го и 4-го типов. Пример: система $Ti-Zr-Al$. Общее число таких систем равно 14.

8. Восьмой тип диаграмм состояния тройных систем образуется в результате сочетания двойных диаграмм 2-го и 3-го типов, т. е. когда один из компонентов образует только с β -титаном непрерывные твердые растворы, а второй снижает температуру полиморфного превращения титана и вызывает эвтектоидный распад β -фазы. Пример: системы $Ti-V-Cu$ и др. Общее число этих систем равно 64.

9. Девятый тип диаграмм состояния тройных систем отвечает случаю сочетания двойных систем 2-го и 4-го типов, т. е. когда один из компонентов образует только с β -титаном непрерывные твердые растворы, а второй повышает температуру полиморфного превращения титана с последующей перитектической или перитектоидной реакцией. Сюда относится система $Ti-Mo-Al$, $Ti-V-Al$ и др. Общее число систем этого типа 28.

10. Десятый тип диаграмм состояния тройных систем образуется в результате сочетания двойных диаграмм 3-го и 4-го типов, т. е. когда один из компонентов снижает температуру полиморфного превращения титана и вызывает эвтектоидный распад β -фазы, а второй, наоборот, повышает температуру полиморфного превращения титана, приводя к перитектическим или перитектоидным реакциям. Пример: система $Ti-Cu-Al$. Общее число таких систем 112.

Рассмотренные типы диаграмм состояния охватывают все виды взаимодействия титана в тройных системах на его основе. Экспериментальные исследования некоторых тройных титановых систем⁽⁴⁻⁶⁾ подтверждают правильность изложенной выше классификации.

Приведенные выше примеры основных типов диаграмм состояния тройных систем на основе титана имеют важное значение. Они позволяют ориентировать исследователей при постановке задачи и выборе конкретных тройных систем для экспериментального изучения, а также представить в общем виде характер взаимодействия элементов в выбранной тройной системе. Эти типы диаграмм состояния дают возможность заранее задаваться целью получения конкретных составов тройных титановых сплавов с той или иной структурой.

В соответствии с задаваемым составом и структурой можно рассчитывать на получение определенных физико-химических и механических свойств сплавов на основе тройных систем, т. е. решать задачу получения тройных сплавов титана с заранее заданными свойствами.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1957

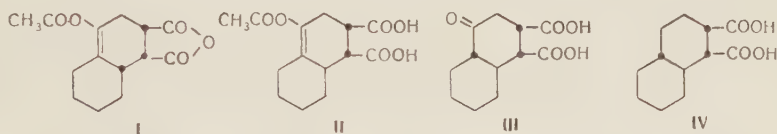
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Корнилов, ДАН, 91, 549 (1954). ² D. McPherson, M. Hansen, Zs. Metallkunde, 45, 76 (1954). ³ И. И. Корнилов, П. Б. Будберг, Усп. химии, 25, 1474 (1956). ⁴ И. И. Корнилов, Р. С. Полякова, Тез. докл. на совещ. по диаграммам состояния металлических систем, Изд. АН СССР, 1957, стр. 90. ⁵ В. Н. Еременко, Титан и его сплавы, 1955. ⁶ С. Г. Глазунов, Е. К. Молчанова, Диаграммы состояния сплавов титана, 1954.

Академик И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ, В. М. АНДРЕЕВ и Г. М. СЕГАЛЬ

СТЕРЕОХИМИЯ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ 1- α -АЦЕТОКСИВИНИЛ- Δ^1 -ЦИКЛОГЕКСЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

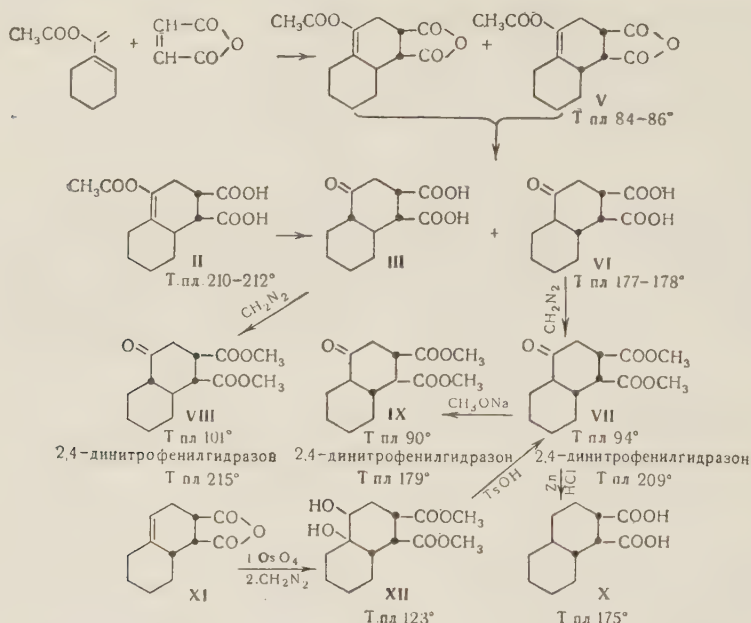
Как было показано в одном из предыдущих сообщений (¹), конденсация 1- α -ацетоксивинил- Δ^1 -циклогексена с малеиновым ангидридом в кипящем бензоле дает жидкий аддукт I, при омылении которого водой с выходом до 85% образуется индивидуальная анти-цис-4-ацетокси- Δ^4 -окталин-1,2-дикарбоновая кислота II. Ее конфигурация была доказана превращением в транс-анти-цис-4-кетокислоту III, давшую при восстановлении по Клемменсену известную транс-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту IV.



На основании этих данных был сделан вывод о том, что сбра­зующийся жидкий аддукт I имеет анти-цис-конфигурацию и что диенова конденсация в этих условиях происходит в основном против правила накопления ненасыщенности. Более подробное исследование показало, что жидкий аддукт I не является индивидуальным и содержит небольшое количество изомерного син-цис-4-ацетокси-ангидрида V, который удалось недавно получить английским химикам (²) при конденсации 1- α -ацетоксивинил- Δ^1 -циклогексена с малеиновым ангидридом при комнатной температуре. Оказалось, что при кислотном омылении кристаллической смеси, остающейся после выделения анти-цис-4-ацетоксикислоты II, с выходом 8% удается получить изомерную транс-син-цис-4-кетокислоту VI с т. пл. 177—178°, охарактеризованную в виде кристаллического диэфира VII. Этот диэфир легко изомеризуется метилатом натрия в известный транс-анти-транс-4-кетодиэфир IX (¹) и при восстановлении по Клемменсу дает описанную ранее транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту X (³).

Эта же транс-син-цис-4-кетокислота VI с выходом до 10—15% может быть выделена и из продуктов кислотного омыления индивидуальной анти-цис-4-ацетоксикислоты II. Последний факт оказался достаточно неожиданным и свидетельствует о том, что либо исходная анти-цис-4-ацетоксикислота II не вполне индивидуальна, либо омыление эполацетатной группы не является стереоспецифичным. Поскольку индивидуальность анти-цис-4-ацетоксикислоты II, по-видимому, не вызывает сомнения, то нам кажется вероятным допустить второе предположение, тем более, что в литературе описаны некоторые случаи аномальной изомеризации при превращениях циклических соединений (⁴). Если действительно омыление анти-цис-4-ацетоксикислоты II происходит с образованием обоих транс-соединений (III и IV), то, учитывая возможность такой же изомеризации при кислотном омылении жидкого аддукта I, следует считать, что содержание в нем изомерного син-цис-ангидрида V, по-видимому, не превышает 5—6%.

Полученные нами транс-син-цис-4-кетокислота VI и ее диэфир VII оказались отличными по своим константам от описанных английскими авторами (2), что потребовало специального доказательства их конфигурации. Для этой цели син-цис-ангидрид XI был окислен осмиевым ангидридом, и после разложения комплекса и обработки продукта гидроксилирования диазо-метаном выделен эфир цис-гликоля XII, конфигурация которого отвечает присоединению осмиевого ангидрида со стороны, противоположной карбоксильным группам (5). Этот гликоль, благодаря аксиальному располо-



жению третичной гидроксильной группы, оказался способным очень легко дегидратироваться при нагревании с *n*-толуолсульфокислотой и дал при этом описанный выше транс-син-4-кетодиэфир VII.

Поскольку такое превращение непосредственно не затрагивает центров асимметрии при C₂, C₃ и C₉ и приводит к транс-сочленению циклов, то можно считать, что кетодиэфир, образующийся при этом в качестве главного продукта реакции, действительно обладает транс-син-цис-конфигурацией, что является достаточно однозначным подтверждением конфигурации полученных при диеновом синтезе 4-кетокислоты VI и ее диэфира VII.

Тот факт, что кристаллический син-цис-ангидрид V, полученный английскими исследователями, дал продукты омыления, отличные от описанных нами, показывает, что омыление этого ангидрида сопровождается, по-видимому, побочными реакциями изомеризации, не позволившими выделить этим авторам транс-син-цис-4-кетокислоту и ее диэфир в достаточно чистом виде.

Экспериментальная часть*

Выделение транс-син-цис-4-кетодекалин-1,2-дикарбоновой кислоты VI и ее диэфира VII. Смесь 10 г жидкого ангидрида, полученного при конденсации 1-α-ацетоксивинил-Δ¹-циклогексена с малеиновым ангидридом в кипящем бензоле (1), и 45 мл воды кипятили до полного растворения (10–15 мин.). Выделившийся при медленном охлаждении (через 3 часа) кристаллический продукт отфиль-

* Все значения температуры плавления исправлены.

тровали и получили 9 г описанной ранее анти-цис-4-ацетокси-кислоты II с т. пл. 209—211°.

Из маточного раствора при дальнейшем стоянии выделено еще 1,2 г кристаллического продукта с т. пл. 150—180°, который омылили путем кипячения с 6 мл 0,05% соляной кислоты, и полученный раствор упаривали вдвое. При охлаждении выделилось 0,8 г транс-син-цис-кетодакалин-1,2-дикарбоновой кислоты VI в виде кристаллогидрата с т. разл. 136—139°, который после двухкратной кристаллизации из воды и высушивания на воздухе плавится с разложением при 142—144°.

Найдено %: C 55,84; 55,95; H 6,98; 7,03
 $C_{12}H_{16}O_5 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 55,80; H 7,02

При высушивании в вакууме при 80° над хлористым кальцием получена безводная транс-син-цис-4-кетодакалин-1,2-дикарбоновая кислота VI с т. пл. 177—178°.

Найдено %: C 59,83; 59,96; H 6,85; 6,72
 $C_{12}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 59,99; H 6,71

Найдено M 241,2 (титрованием NaOH); вычислено M 240,2.

При обработке транс-син-цис-4-кетокислоты VI эфирным раствором диазометана с количественным выходом получен транс-син-цис-4-кетодиаэфир VII, который после кристаллизации из смеси эфира с петролевым эфиром имеет постоянную т. пл. 93—94° и дает резкую депрессию с изомерными кетодиаэфирами VIII и IX.

Найдено %: C 62,46; 62,42; H 7,36; 7,47
 $C_{14}H_{20}O_5$. Вычислено %: C 62,67; H 7,51

Полученный из транс-син-син-4-кетодиаэфира VII 2,4-динитро-фенилгидразон после кристаллизации из смеси спирта с хлороформом плавится при 208—209° и дает депрессию (180—190°) с динитрофенилгидразоном изомерного транс-анти-цис-4-кетодиаэфира VIII.

Найдено %: C 53,59; 53,34; H 5,41; 5,45; N 12,67; 12,58
 $C_{20}H_{24}O_8N_4$. Вычислено %: C 53,52; H 5,39; N 12,49

Омыление анти-цис-4-ацетокси- Δ^4 -окталин-1,2-дикарбоновой кислоты II. Смесь 8 г анти-цис-4-ацетоксидикарбоновой кислоты II с т. пл. 210—212°, 50 мл воды и 10 мл 3% соляной кислоты кипятили в течение 15 мин., после чего раствор упарили до одной трети первоначального объема. При стоянии постепенно выделилось 6,8 г смеси моногидратов изомерных кетокислот III и VI с т. пл. 108—115°. Кристаллизацией этой смеси из 32 мл воды получено 4,6 г вещества с т. пл. 115—118°, повторная кристаллизация которого из воды дала 3,7 г чистого кристаллогидрата транс-анти-цис-4-кетокислоты III с т. разл. 121—123°, не давшего депрессии с описанным ранее (¹).

Из маточного раствора от первой кристаллизации после стояния в течение 2 дней выделилось 2 г кристаллического продукта с т. пл. 122—129°. После трехкратной кристаллизации этого продукта из воды было выделено 1 г транс-син-цис-4-кетокислоты VI в виде моногидрата с т. пл. 142—144°, при высушивании которой в вакууме получена чистая транс-син-цис-4-кетодакалин-1,2-дикарбоновая кислота VI с т. пл. 176—177°, не дающая депрессии с описанным выше образцом.

Получение цис-гликоля XII и его дегидратация. К раствору 3 г син-цис-ангидрида XI в 200 мл абс. эфира прибавили 4 г осмиевого ангидрида, и смесь оставили на 5 суток при комнатной температуре. Эфир отогнали, остаток растворили в 200 мл спирта, прибавили раствор 28 г сульфата натрия в 150 мл воды и смесь кипятили 4 часа. Выделившийся осадок отфильтровали, маточный раствор упарили до объема

25—30 мл, кристаллический продукт гидроксирования отфильтровали и обработали его избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира получено 3,2 г эфира цис-гликоля XII, который после кристаллизации из смеси эфира с метанолом (5 : 1) имеет постоянную т. пл. 122—123°.

Найдено %: С 58,76; 58,60; Н 7,78; 7,71
C₁₄H₂₂O₆. Вычислено %: С 58,73; Н 7,74;

Для дегидратации смесь 1,4 г цис-гликоля XII и 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты нагревали при 120—130° и вакууме 160 мм в течение 10 мин. Продукт реакции извлекли эфиром, эфирный раствор промыли водой, высушили сульфатом натрия, и эфир отогнали. Жидкий остаток постепенно кристаллизуется при стоянии с разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Получено 0,9 г транс-син-цис-4-кетодиэфира VII, который после кристаллизации из смеси эфира с петролевым эфиром имеет т. пл. 92—94° и не дает депрессии с образцом, полученным выше.

При восстановлении кетодиэфира VII по Клемменсену с хорошим выходом получена транс-син-цис-кислота X с т. пл. 173—175°⁽³⁾.

Выводы. Показано, что жидкий аддукт, образующийся при конденсации 1- α -ацетоксивинил- Δ^1 -циклогексена с малеиновым ангидридом в кипящем бензоле, наряду с основным анти-цис-4-ацетоксидиэфиrom I, содержит небольшое количество (5—6%) изомерного син-цис-аддукта V. Наличие этого изомера, образующегося в результате протекания реакции в соответствии с принципом Альдера, было доказано получением отвечающих ему транс-син-4-кетокислоты VI и диэфира VII, конфигурация которых была доказана путем дегидратации цис-гликоля XII.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 331. ² M. Ansell, G. Brooks, J. Chem. Soc., 1956, 4518.
³ И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 471. ⁴ P. A. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc., 1954, 3960. ⁵ В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль, И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 367.

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, С. С. ЧУРАНОВ
и О. А. НЕСМЕЯНОВА

РЕАКЦИИ ФЕРРОЦЕНСУЛЬФОКИСЛОТ

В предыдущем сообщении⁽¹⁾ нами было описано сульфирование ферроцена различными сульфлирующими реагентами и некоторые производные ферроценсульфокислот. В настоящей работе получен ряд других серусодержащих замещенных ферроценов и сделана попытка осуществить реакции обмена сульфогруппы.

При взаимодействии свинцовой соли ферроцендисульфокислоты $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}_3)_2\text{Pb} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с треххлористым фосфором мы получили монохлорангидрид $\text{ClSO}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$.

Хлорокись фосфора со свинцовой солью дикислоты образует дихлорангидрид ферроцендисульфокислоты, а свинцовую соль моноссульфокислоты окисляет в феррициний-катион с появлением интенсивной темно-зеленой окраски, что может быть использовано как качественная проба для различения этих кислот.

Из бариевых солей не удается получить хлорангидридов ни моно-, ни дисульфокислоты.

При нагревании ферроцендисульфохлорида с диэтиламином нами получен бис(диэтиламид) ферроцендисульфокислоты, $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$.

Из ферроценмоноссульфохлорида* приготовлен диэтиламид**, натриевая соль сульфиновой кислоты, диферроценилдисульфид и тиоферроценол, выделенный в виде производных — бензоата и S-ферроценилтиогликолевой кислоты. На воздухе тиоферроценол быстро превращается в дисульфид. Натриевая соль сульфиновой кислоты при действии HgCl_2 гладко дает хлористую ферроценилртуть.

При восстановлении дихлорангидрида ферроцендисульфокислоты получено не содержащее галоид вещество, являющееся, вероятно, полимером бис(дисульфида), но в чистом виде это соединение выделено не было.

В инфракрасных спектрах всех полученных нами монозамещенных сернистых соединений ферроцена имеются характерные максимумы в области 1000 и 1110 см^{-1} , свидетельствующие^(3,4) о наличии свободного циклопентадиенильного кольца. Эти максимумы отсутствуют во всех дизамещенных сернистых производных ферроцена, что подтверждает высказанное нами ранее⁽¹⁾ предположение о расположении сульфогрупп в разных циклопентадиенильных кольцах.

Наши попытки заменить сульфогруппу на гидроксил при сплавлении со щелочью, на циан действием феррицианида калия и на формильную группу при нагревании с формиатом натрия были безуспешны и приводили к полному разрушению ферроценового ядра с выделением гидроокиси или соли железа.

Не удалось также осуществить гидролиз сульфокислот с образованием ферроцена. При длительном нагревании в сильно кислом растворе наблюдается в случае монокислоты окисление в производное феррициний-катиона

* Получение ферроценмоноссульфохлорида описано нами в предыдущем сообщении⁽¹⁾.

** Диэтиламид ферроценмоноссульфокислоты получен Н. А. Несмеяновым.

и последующее разрушение. В случае дисульфокислоты разрушение с образованием ионного железа происходит частично уже при упаривании растворов не только свободной кислоты, но и ее солей. При нагревании водного раствора дисульфокислоты в запаянной трубке в течение 6 час. разрушается более 25% дикислоты, как показывает количественное определение ионного железа. Очевидно, устойчивость связи железа с циклопентадиенильными кольцами под влиянием сульфогрупп сильно понижается по сравнению с ферроценом.

Введение сульфогруппы резко снижает способность к дальнейшему замещению в то же циклопентадиенильное кольцо и в значительно меньшей степени — в другое кольцо. Об этом свидетельствует получение при сульфировании ферроцена⁽¹⁾ с хорошим выходом ферроценмоносульфокислоты практически без примеси дикислоты. О резкой пассивации ферроценового ядра по отношению к дальнейшему электрофильному замещению говорит также то, что трисульфокислоту получить не удается.

Влияние сульфогруппы на реакционную способность ферроценового ядра подобно влиянию ацетильной⁽⁵⁾.

Экспериментальная часть

Получение дихлорангидрида ферроцендисульфокислоты. 12 г свинцовой соли ферроцендисульфокислоты (содержит $4\text{H}_2\text{O}$) и 30 мл POCl_3 нагревались в течение 40 мин., реакционная масса была вылита на лед; выпавший осадок отфильтрован и экстрагирован сухим дихлорэтаном (200 мл) в экстракторе Сокслета. Дихлорэтан отогнан до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении до 0° кристаллы дихлорангидрида ферроцендисульфокислоты отфильтрованы (вес 4,2 г). Из маточного раствора выделено еще 0,8 г дихлорангидрида. Общий выход 5 г (64% от теорет.).

Дихлорангидрид перекристаллизован из смеси дихлорэтана с CCl_4 (1 : 1). Он представляет собою желто-оранжевое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в дихлорэтано, бензоле и мало — в эфире. При быстром нагревании выше 150° дихлорангидрид разлагается со вспышкой, в запаянном капилляре темнеет выше 135° .

Найдено %: C 31,87; 31,84; H 2,30; 2,29
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$. Вычислено %: C 31,35; H 2,10

Получение моноклорангидрида ферроцендисульфокислоты. 2,9 г свинцовой соли ферроцендисульфокислоты добавлены при перемешивании к 20 мл PCl_3 . Смесь кипятилась в течение 1 часа. Образовавшийся желтый раствор отфильтрован. Остаток нагрет с 10 мл PCl_3 и 20 мл дихлорэтана. Нерастворившаяся часть снова отфильтрована и промыта дихлорэтаном. Основная масса растворителя и PCl_3 отогнана в вакууме, а остатки испарены в вакуум-эксикаторе над едким натром. Выделившийся моноклорангидрид промыт метиловым спиртом и высушен в вакуум-эксикаторе. Выход 0,65 г (36% от теорет.).

Моноклорангидрид ферроцендисульфокислоты представляет собой желтое порошкообразное вещество, разлагающееся при нагревании выше 129° , плохо растворимое в воде.

Найдено %: C 33,60; 33,55; H 2,44; 2,44; Fe 15,25; 15,50
 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{S}_2\text{ClFe}$. Вычислено %: C 32,99; H 2,49; Fe 15,32

Качественное различие ферроценсульфокислот. 0,1–0,2 г свинцовой соли ферроценсульфокислоты нагревается с 5 мл PCl_3 до кипения, и смесь выдерживается при этой температуре 3–5 мин., а затем выливается на лед. Образование красноватого осадка

хлорангидрида после гидролиза всего PCl_3 характерно для монокислоты. Свинцовая соль ферроцендисульфокислоты дает желтые растворы.

Если взять POCl_3 , то осадок появляется в случае свинцовой соли дисульфокислоты, а монокислота образует зеленый раствор.

Получение бис(диэтиламида) ферроцендисульфокислоты. 1 г хлорангидрида ферроцендисульфокислоты и 50 мл диэтиламина нагревались в течение 6 час. до кипения. Выпавшие при охлаждении кристаллы бис(диэтиламида) отфильтрованы. Вес 0,4 г. При разбавлении водой диэтиламинового раствора выделено еще 0,7 г вещества.

Бис(диэтиламид) ферроцендисульфокислоты перекристаллизован из уксусноэтилового эфира с добавкой нескольких капель этилового спирта. Он представляет собой золотисто-желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в органических растворителях. Т. пл. $159-161^\circ$. Выход 92% от теоретического.

Найдено %: C 47,84; 47,87; H 6,28; 6,34; Fe 12,37 12,41
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$. Вычислено %: C 47,36; H 6,18; Fe 12,23

Получение диэтиламида ферроценмоносульфокислоты. Вещество получено подобно предыдущему (нагревание в течение 3 час.). Выход почти количественный. Диэтиламид ферроценмоносульфокислоты — светло-желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в органических растворителях и кристаллизующееся из метилового спирта и четыреххлористого углерода. Т. пл. $91-92^\circ$.

Найдено %: C 52,25; 52,33; H 6,09; 6,20; S 10,06; 9,74; Fe 17,61; 17,49
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NSFe}$. Вычислено %: C 52,37; H 5,96 S 9,97; Fe 17,40

Восстановление хлорангидрида ферроценмоносульфокислоты.

А. Натриевая соль сульфировой кислоты. Смесь 5 г ферроценсульфохлорида, 10 г Zn -пыли, 150 мл эфира и примерно 0,5 мл воды кипятилась 1 час. Затем осадок отфильтрован и нагрет в течение 10 мин. с насыщенным раствором соды. При охлаждении профильтрованного горячим раствором выделилась Na -соль сульфировой кислоты (2 г), которая была перекристаллизована из спирта (содержит $2\text{H}_2\text{O}$).

Найдено %: C 39,09; 39,38; H 4,20; 4,26
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_4\text{FeNa}$. Вычислено %: C 38,98; H 4,25

Б. S-ферроценилтиогликолевая кислота. Раствор 5 г ферроценсульфохлорида в абс. эфире был постепенно прилит к эфирному раствору LiAlH_4 , взятому в избытке. Смесь нагревалась 1 час и затем была вылита в 200 мл ледяной воды, подкисленной 5 мл конц. HCl . Эфирный раствор, содержащий тиоферроценол, отделен, дважды промыт водой и проэкстрагирован 10 мл 20%-й NaOH . К полученному таким образом водному раствору тиоферроценолята натрия добавлен насыщенный раствор монохлоруксусной кислоты (взят избыток) в 20%-й NaOH . Через 30 мин. смесь подкислена и проэкстрагирована эфиром. Оставшаяся после испарения эфира S-ферроценилтиогликолевая кислота перекристаллизована из водного спирта. Т. пл. $109-110^\circ$. Выход 2,7 г (56% от теоретического).

Найдено %: C 52,19; H 4,38; S 11,60; Fe 20,20
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{SO}_2\text{Fe}$. Вычислено %: C 52,39; 52,23; H 4,45; 4,39; S 11,12; 11,03; Fe 20,06; 20,00

Кроме того выделено 0,9 г диферроценилдисульфида.

В. Диферроценилдисульфид. При отгонке эфира от раствора тиоферроценола, полученного так, как описано в опыте Б, выделен

с хорошим выходом диферроценилдисульфид, идентичный с синтезированным нами ранее ⁽²⁾ из диферроценилртути.

Г. Тioферроценилбензоат. 0,98 г диферроценилдисульфида нагревались в течение 1 часа с избытком эфирного раствора LiAlH_4 . Далее реакционная смесь была обработана, как описано в опыте Б. Затем к раствору тioферроценола в 10%-й NaOH постепенно добавлен при сильном встряхивании хлористый бензоил до почти полного обесцвечивания раствора. Выпавший в осадок тioферроценилбензоат экстрагирован эфиром и после отгонки эфира перекристаллизован из бутилового спирта. Т. пл. 138—139°. Выход 1,33 г (92% от теоретического).

Найдено %: С 63,36; Н 4,38; Fe 17,30
 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{SOFe}$. Вычислено %: С 62,91; 62,64; Н 4,36; 4,33; Fe 17,45; 17,42

Гидролиз ферроцендисульфокислоты. 2,0696 г ферроцендисульфокислоты (содержит $4\text{H}_2\text{O}$; т. пл. 123—125° в запаянном капилляре *) были растворены в 25 мл воды и нагревались в запаянной трубке при 100° в течение 6 час. Затем раствор разбавлен водой (при этом ферроцен не выделился), и ионное железо осаждено аммиаком. Вес окиси железа после прокаливании 0,1051 г. Следовательно, разрушилось 26% исходной сульфокислоты.

Сама ферроцендисульфокислота не содержит ионного железа и при действии аммиака не выделяет осадка.

Инфракрасные спектры сернистых соединений ферроцена. Инфракрасные спектры сняты на однолучевом спектрометре ИКС-11 с записью спектра на ЭПП-09 в узкой области от 970 до 1250 см^{-1} на призме и кюветах из хлористого натрия. Вещества брались в виде суспензии в вазелиновом масле**.

Ферроценмоносульфокислота: 1000; 1018; 1065; 1107; 1166; 1172. Свинцовая соль ферроценмоносульфокислоты: 1011; 1047; 1109; 1125; 1137; 1224. Метилловый эфир ферроценмоносульфокислоты: 1004; 1018; 1030; 1106; 1149; 1176; 1200. Ферроценмоносульфохлорид: 999; 1017; 1032; 1110; 1140; 1180; 1202.

Ферроцендисульфокислота: 832; 1013; 1049; 1092; 1129; 1157; 1223; 1228. Свинцовая соль ферроцендисульфокислоты: 1009; 1043; 1059; 1153. Диметилловый эфир ферроцендисульфокислоты: 985; 1021; 1035; 1151; 1182; 1202.

Ферроцендисульфохлорид: 1023; 1035; 1146; 1176; 1202.

Монохлорангидрид ферроцендисульфокислоты: 1013; 1022; 1037; 1083; 1149 см^{-1} .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, С. С. Чуранов, ДАН, 114, 335 (1957). ² А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, 119, № 2 (1958). ³ P. L. Pauson, Quart. Rev. Lond. Chem. Soc., 9, 391 (1955). ⁴ А. Н. Несмеянов, Л. А. Казичина, Б. В. Локшин, И. И. Крицкая, ДАН, 117, 433 (1957). ⁵ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 638.

* В нашем предыдущем сообщении ⁽¹⁾ для ферроцендисульфокислоты указана т. пл. 80—90°, которую имеют образцы, стоящие на воздухе, в той же статье пропущено указание на температуру плавления ферроценмоносульфокислоты (117—118° в запаянном капилляре).

** За помощь в снятии спектров выражаем благодарность Л. А. Казичиной и Б. В. Локшину.

Е. Я. РОДЕ

ПРИРОДА ВОДЫ В ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ ВОЛЬФРАМА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 5 X 1957)

Согласно основным гипотезам о строении гетерополикислот общие формулы их могут быть представлены в виде $H_{12-m} [R(Me_2O_7)_6]_7 \cdot nH_2O$ (по Ми-блати — Розенгейму (^{1,2})) или в виде $H_{8-m} [R(Me_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ (по рентгеноструктурным данным (³)), где R — комплексообразователь (фосфор, кремний, бор и др.), Me — металл (вольфрам, молибден и др.), m — валентность комплексообразователя, r и n — число молекул кристаллизационной воды. В соответствии с этими формулами основность гетерополикислот ($12 - m$ и $8 - m$) должна быть различной. Гетерополикислоты, синтезированные кристаллизацией из водных растворов, могут быть получены в зависимости от условий с различным количеством кристаллизационной воды. По Краусу (⁴), они образуют шесть рядов кристаллохимически различных гидратов.

На основании изучения процессов обезвоживания некоторых аквополисоединений (⁵), а впоследствии и гетерополисоединений (⁶) при высоких температурах было высказано положение об особой роли части молекул воды в этих соединениях. Однако в итоге исследования прочности связи воды в некоторых аквополисоединениях с применением стабильных изотопов водорода и кислорода — дейтерия и кислорода O^{18} — Викт. И. Спичину с соавт. (⁷) не удалось установить различия в природе связи воды и существования «особых» молекул воды в этих соединениях.

Вест и Одрис (⁸) нашли, что на дифференциальных термограммах препаратов фосфорно- и кремневольфрамовой и фосфорно- и кремнемолибденовой гетерополикислот, высушенных над серной кислотой, имеются по два термических эффекта, отвечающих, по мнению авторов: первый (эндотермический) — удалению воды цеолитного типа, а второй (экзотермический) — разложению гетерополисоединения.

Е. А. Никитина и Е. В. Бурис (⁹) в итоге термографического исследования тех же кислот пришли к выводу, что основность их отвечает той, которую предвидит для них координационная теория.

Нами было проведено изучение ряда гетерополикислот вольфрама и молибдена и их солей с применением различных методов физико-химического анализа. Полученные результаты представляют определенный интерес для суждения о роли и физико-химической природе воды в этих соединениях. Здесь нами приводятся некоторые данные, полученные совместно с М. П. Соколовой и Н. А. Кротовым при исследовании фосфорновольфрамовой и кремневольфрамовой гетерополикислот. Кислоты эти были синтезированы общеизвестными методами (¹⁰).

Исследованные соединения обладают типичными дифференциальными термограммами и термогравиметрическими политермами обезвоживания (кривыми содержание воды — температура), полученными одновременно с термограммами. Сопоставление эндотермических эффектов, наблюдаемых на термограммах препаратов различной степени гидратации, с отвечающими им ступенями гидратации на соответствующих политермах позволяет сделать определенные заключения как о природе процессов, имеющих место при нагревании, так и о физико-химической природе образующихся при этом продуктов.

Нами были изучены препараты фосфорновольфрамовой кислоты различной степени гидратации. Кривая I на рис. 1 отвечает термограмме препарата этой кислоты с общим содержанием воды x , рассчитанным на молекулу

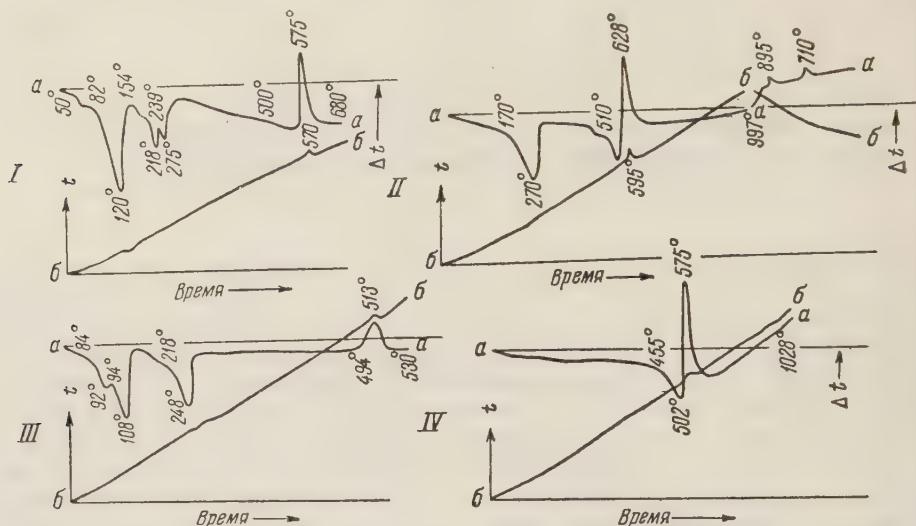


Рис. 1. Термограммы образцов гетерополиокислот различной степени гидратации: I — фосфорновольфрамовая кислота, $x = 31,4 \text{ H}_2\text{O}$; II — то же, $x = 5,0 \text{ H}_2\text{O}$; III — кремневольфрамовая кислота, $x = 18,6 \text{ H}_2\text{O}$; IV — то же, $x = 2,0 \text{ H}_2\text{O}$.

остатка $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$, равным 31,4 моля ($n = 14,2$). Препарат был получен частичным обезвоживанием над серной кислотой высокогидратированного образца ($x = 61,0$ моля), выкристаллизованного при комнатной температуре.

Кривая I на рис. 2 отвечает политерме содержания воды x , рассчитанной по проценту потери воды в процессе нагревания.

На политерме I (рис. 2) имеются два ясно выраженных, почти вертикальных участка б — в и ж — з у ординат $x = 31\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{H}_2\text{O}$ и наклонный участок г — д в области от $x = 16\text{H}_2\text{O}$ до $13\text{H}_2\text{O}$. Ординаты $x = 31\text{H}_2\text{O}$ и $13\text{H}_2\text{O}$ отвечают, как показывает пересчет, уже ранее изученным соединениям $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 14$ (триклинному гидрату) и $n = 5$ (кубическому гидрату) (4). Ордината $x = 3 \text{ H}_2\text{O}$ ($n = 0$) отвечает соединению $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$, или безводной фосфорновольфрамовой кислотой $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$.

Три ясно выраженных эндотермических эффекта, наблюдаемые на термограмме I на рис. 1 после не большого эффекта при 50° удаления

Рис. 2. Политермы обезвоживания (кривые состав — температура) образцов: I — фосфорновольфрамовая кислота, $x = 31,4 \text{ H}_2\text{O}$; II — кремневольфрамовая кислота, $x = 18,6 \text{ H}_2\text{O}$.

воды сверх состава $31,0 \text{ H}_2\text{O}$, отвечают: первый при $82\text{—}120^\circ$, соответствующий участку в — г политермы I на рис. 2, — разложению гидрата $x =$

$= 31,0 \text{ H}_2\text{O}$ с образованием фазы переменного состава предельного состава, отвечающего точке g ($x = 15,6\text{H}_2\text{O}$); второй при $154\text{—}218^\circ$, соответствующий участку $g\text{—}d$ политермы, — разложению этой фазы с образованием гидрата $x = 13,0\text{H}_2\text{O}$; третий при $239\text{—}275^\circ$, соответствующий участку $d\text{—}e\text{—}ж$ политермы, — разложению последнего гидрата с образованием сначала фазы переменного состава, отвечающей точке e ($x \approx 7$), в дальнейшем разлагающейся с образованием указанного соединения $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$. Соединение это устойчиво при нагревании вплоть до 400° (вертикальный участок $ж\text{—}з$). При дальнейшем нагревании оно разлагается с выделением 3 мол. воды, давая четвертый, размытый эндотермический эффект при $500\text{—}570^\circ$, расположенный непосредственно перед следующим затем экзотермическим эффектом при $570\text{—}575^\circ$.

Эндотермический эффект разложения указанного соединения при $510\text{—}595^\circ$ ясно виден на термограмме *II* рис. 1 препарата $5,0 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ (фазы переменного состава), полученного продолжительным нагреванием исходного образца при 150° . Эндотермический эффект при $170\text{—}270^\circ$ на последней термограмме отвечает разложению указанной фазы с образованием соединения $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$. Выделившаяся при разложении

этого соединения аморфная трехокись WO_3 , как показывает рентгеновское исследование, затем кристаллизуется, давая экзотермический эффект при $595\text{—}628^\circ$, аналогичный таковому на термограмме *I*.

На рис. 3 приведен график (*II*) интенсивностей дифракционных линий на рентгенограмме указанного соединения, полученного нагреванием исходного образца при 250° (снято на железном излучении). Нагревание при 450° (график *III*, рис. 3), т. е. при температуре, лежащей в области разложения этого соединения, привело к почти полному его разложению и аморфизации препарата (осталось всего шесть линий). Дальнейшее, более высокое нагревание приводит к появлению четких линий трехокси WO_3 (график *IV* для препарата, прогретого при 630°), как это показывает сопоставление с графиком *V* для чистой трехокси, прогретой при той же температуре 630° . Имеющиеся на кривой охлаждения *II* на рис. 1 два экзотермических эффекта при 895 и 710° отвечают полиморфным превращениям WO_3 .

Нами были изучены также и препараты кремневольфрамовой кислоты различной степени гидратации.

Аналогично предыдущему сопоставление эндотермических эффектов термограммы *III* рис. 1 препарата этой кислоты (содержащего 8,6 моля во-

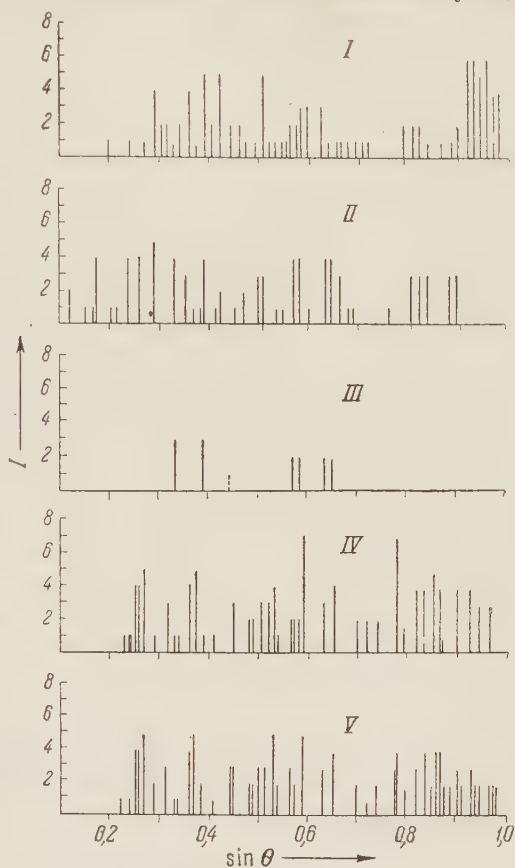


Рис. 3. График интенсивностей I дифракционных линий на рентгенограммах порошков препаратов фосфорновольфрамовой кислоты, прогретых при различных температурах. Объяснение в тексте (*I* — начальный препарат)

ды) со ступенями на соответствующей политерме *II* на рис. 2 указывает на образование гидратов с $x = 16 \text{ H}_2\text{O}$ и $8 \text{ H}_2\text{O}$ и соединения $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$, по своему составу отвечающего безводной кремневольфрамовой кислоте $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ (вертикальный участок *e — ж* политермы);

И здесь аморфная трехокись WO_3 , образовавшаяся в качестве одного из продуктов разложения, кристаллизуется, давая экзотермические эффекты на термограммах *III* и *IV* (при $494\text{—}513^\circ$ и $502\text{—}575^\circ$). Образование в процессе нагревания кислот вышеприведенных гидратов постоянного и переменного состава подтверждается изучением диаграмм состав — температура, полученных в равновесных условиях. Пересчет составов найденных гидратов постоянного состава на рентгеноструктурные формулы $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дает для коэффициента *n* следующие значения: 14 и 5 для фосфорно-вольфрамовой кислоты и 14 и 6 для кремневольфрамовой кислоты. Для первой кислоты наблюдается также образование фаз переменного состава в пределах значений *n* от 6,3 до 5 и от 2,1 до 0.

По своей физико-химической природе вода в этих гидратах является водой кристаллизационной. Она удаляется полностью при нагревании до 250° . Процесс этот обратим и не ведет к разрушению гетерополиокислоты.

Особый интерес представляет установленное нами образование при термическом разложении соединений $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ и $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$, по своему составу отвечающих безводным кислотам $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ и $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$. По своей физико-химической природе выделяющаяся при их нагревании вода отличается от кристаллизационной и должна быть отнесена к типу конституционной, более прочно связанной воды. Она образуется, по-видимому, из ионов водорода или оксония (^{4, 11}) в итоге необратимого процесса разложения вещества. Количество этой воды соответствует тому что три (в случае фосфорно-вольфрамовой кислоты) и четыре (в случае кремневольфрамовой) атома водорода в расчете на один атом комплексообразователя находятся в структуре в особом положении. Число таких атомов совпадает с основностью этих кислот, определяемой рентгеноструктурной теорией строения. Процесс разложения указанных соединений является как показывает термографическое исследование, процессом эндотермическим, а не экзотермическим, как считают Вест и Одрис (⁸).

Образование при термическом разложении гетерополиокислот соединений, отвечающих по своему составу формуле Миолати — Розенгейма, как принимают Е. А. Никитина и Е. В. Бурис (⁹), не имеет места: на политермах обезвоживания нет ступеней, отвечающих таким соединениям, а на термограммах отсутствуют эффекты, которые могли бы отвечать их образованию или разложению.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Miolati, J. prakt. Chem., (2), 77, 439, 446 (1908). ² A. Rosenheim, J. Pinsker, Zs. anorg. Chem., 70, 73 (1911); A. Rosenheim, J. Pinsker, R. Haeblerle, R. Bilecki, Zs. Elektrochem., 17, 694 (1911); A. Rosenheim, J. Jaenicke, Zs. anorg. Chem., 100, 325 (1917). ³ A. Scroggi, G. Clark, Proc. Nat. Acad. Sci., 15, 1 (1929); J. Keggins, Nature, 131, 908 (1933); Proc. Roy. Soc. (London), A 144, 75 (1934); J. Illingworth, J. Keggins, J. Chem. Soc., 1935, 575; R. Singer, H. Gross, Helv. Chim. Acta, 17, 1076 (1934). ⁴ O. Kraus, Naturwiss., 25, 250 (1937); 28, 304 (1940). ⁵ H. Sopaux, Zs. anorg. Chem., 74, 351 (1912); Ann. Chim. Phys., (8), 26, 22 (1912); C. R., 156, 1771 (1913); Bull. Soc. Chim. France, (4) 13, 324 (1913); A. Rosenheim, Zs. anorg. Chem., 96, 139 (1916); A. Rosenheim, A. Wolf, Zs. anorg. Chem., 193, 47 (1930). ⁶ Викт. И. Спицын, И. Д. Коллин, ДАН, 83, 239 (1952); Журн. неорг. хим., 1, 445, 2403 (1956). ⁷ Викт. И. Спицын, Журн. неорг. хим., 1, 552 (1956); Викт. И. Спицын, Ю. Ф. Березкина, ДАН, 108, 1088 (1956); Журн. неорг. хим., 1, 2642 (1956); Викт. И. Спицын, Р. И. Анстова, В. Н. Васильев, ДАН, 104, 741 (1955). ⁸ S. West, L. Audrieth, J. Phys. Chem., 59, 1069 (1955). ⁹ Е. А. Никитина, Е. В. Бурис, ЖОХ, 26, 621 (1956). ¹⁰ Е. А. Никитина, ЖОХ, 7, 2609 (1937); ЖПХ, 10, 1194 (1937). ¹¹ J. Vergal, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 50, C1 (1953); Усп. хим., 25, 641 (1956).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и Л. А. АЛЯВДИНА

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ФТОРИСТОГО БОРА НА ОКСИС АЛЮМИНИЯ

Данная статья содержит результаты исследования процесса полимеризации изобутилена при действии фтористого бора, адсорбированного на окиси алюминия, в зависимости от температуры, объемной скорости, носителя и продолжительности работы катализатора. Опыты проводились при атмосферном давлении.

Изобутилен получался при дегидратации изобутилового спирта (т. кип. 107°) над окисью алюминия при 400° . Анализ показал, что в полученном газе содержалось 97—98% изобутилена. Фтористый бор получался по методу, описанному в работах (1,5).

Опыты (без подачи BF_3) проводились с объемной скоростью 60 и 300 час^{-1} при температурах 20, 70, 100 и 150° . Окись алюминия сушилась в течение 3 час. при 250° , после чего применялась для адсорбции фтористого бора, производившейся при 150° . Образцы доводились до постоянного веса.

В каждом опыте употреблялось 50 л изобутилена и 68 г, или 100 см^3 , окиси алюминия с 20—21 г адсорбированного фтористого бора (29—31%). Катализатор фтористый бор на окиси алюминия помещался в реактор длиной 40 см и диаметром 2,6 см, в который затем пропускался изобутилен из газометра. На выходе из реактора присоединялась трубка, наполненная кусками NaOH , для улавливания фтористого бора. Реактор был снабжен электрообогревом. Для опытов при 20° применялось охлаждение водой. Полученный полимер промывался, сушился и разгонялся на колонке.

Как видно из рис. 1, при объемной скорости 60 час^{-1} и 20, 70, 100 и 150° конверсия изобутилена составляет 94—98%. С ростом температуры уменьшается выход фракции $> 185^{\circ}$ с 51 до 40%, фракции 170— 185° — с 40 до 27%, а выход фракции 98— 126° увеличивается с 3,2 до 25,6%.

Таким образом, с повышением температуры степень полимеризации изобутилена уменьшается, что видно также из табл. 1, в которой сообщаются физико-химические свойства полимеров и условия опыта.

В табл. 1 приведены результаты исследования двух полимеров, полученных при 150° с объемной скоростью 300 и 60 час^{-1} (без подачи BF_3). В последнем опыте полимер более тяжелый. Следовательно, с увеличением времени

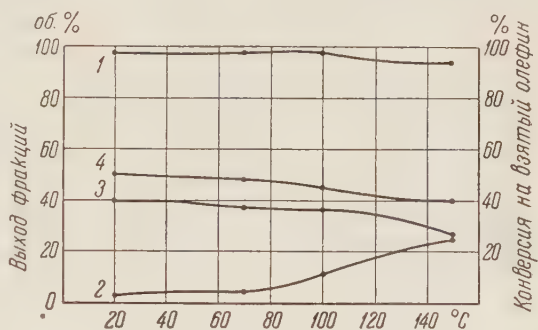


Рис. 1. Влияние температуры на конверсию изобутилена (I) и на выход фракций полимера при объемной скорости 60 час^{-1} с катализатором BF_3 на окиси алюминия. 2 — фр. 98— 126° , 3 — фр. 170— 185° , 4 — фр. $> 185^{\circ}$.

контакта со фтористым бором или с уменьшением объемной скорости полимеризация изобутилена идет более глубоко.

Полимеризация изобутилена изучалась также при 150° с подачей фтористого бора из молекулярного соединения $K_2SO_4 \cdot BF_3$ как источника фтористого бора. Соединение $K_2SO_4 \cdot BF_3$, впервые ⁽²⁾ нами примененное для

Таблица 1

Характеристика опыта	Количество изобутилена, л	Объемная скорость, час ⁻¹	Конверсия, %	Температура, °С	Количество BF_3 , г	d_4^{20}	n_D^{20}	Начало кипения, °С	Фракция нач. кип. —106°, об. %	Фракция 106—126°, об. %
Без подачи BF_3	50	60	98	20	20,5	0,7915	1,4479	105	0,8	2,4
	50	60	98	70	20	0,7745	1,4387	101	1,2	4
	50	60	98	100	21	0,7638	1,4340	99	6,4	5,2
	50	60	94	150	21	0,7560	1,4294	75	14,4	11,2
	50	300	84	150	20	0,7339	1,4197	72	26	9,6
С подачей BF_3	50	60	65	150	5	0,7190	1,4132	67	48,9	16
	50	60	70	150	20	0,7216	1,4135	72	36	23,4
	250	60	67	150	5	0,7168	1,4126	67	49,2	14,8

реакции полимеризации изобутилена, получалось ^(3, 4) при взаимодействии сухого фтористого бора с прокаленной солью K_2SO_4 при 235°. Образцы доводились до постоянного веса.

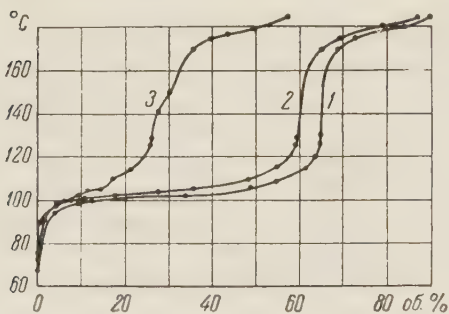


Рис. 2. Фракционный состав полимера изобутилена, полученного с катализатором BF_3 на окиси алюминия при 150° и объемной скорости 60 час⁻¹ с подачей BF_3 (1 — 5 г, 2 — 20 г) из $K_2SO_4 \cdot BF_3$ и без подачи (3 — 20 г)

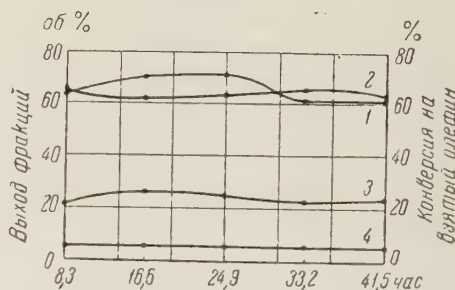


Рис. 3. Конверсия изобутилена (1) и выход фракций полимера в зависимости от продолжительности работы катализатора BF_3 на окиси алюминия при 150° и объемной скорости 60 час⁻¹. 2 — фр. 67—126°, 3 — фр. 170—185°, 4 — фр. > 185°

Для опытов с подачей фтористого бора из $K_2SO_4 \cdot BF_3$ в реактор помещалось 68 г (100 см³) сухой окиси алюминия. Затем в реактор одновременно подавались фтористый бор в количестве 5 или 20 г и 50 л изобутилена из газометра с объемной скоростью 60 час⁻¹ (см. табл. 1). Фтористый бор получался при разложении, соответственно, 17,8 и 71,2 г $K_2SO_4 \cdot BF_3$ при 360—390°.

Физико-химические константы полученного полимера следующие: d_4^{20} 0,7190, n_D^{20} 1,4132, M 119,7, бромное число 132, непредельных 98,7%, октановое число 87. Молекулярный вес определялся криоскопическим методом; октановое число — по моторному методу на установке «Вокеш».

На рис. 2 представлены кривые фракционных разгонок трех полимеров, полученных при 150° с подачей фтористого бора из $K_2SO_4 \cdot BF_3$ и без подачи. Полимеры, полученные с подачей 5 и 20 г фтористого бора, значительно легче полимера, полученного с 20 г фтористого бора, но без подачи (см. табл. 1).

Из приведенного материала следует, что при полимеризации изобутилена с подачей фтористого бора из молекулярного соединения $K_2SO_4 \cdot BF_3$ степень полимеризации изобутилена уменьшается.

Все полимеры, полученные при 150°, содержали 6—13% фракции 72—100°, присутствие которой объясняется деструктивным влиянием носителя окиси алюминия.

Продолжительность работы катализатора фтористого бора на окиси алюминия изучалась при 150° с подачей фтористого бора из молекулярного соединения $K_2SO_4 \cdot BF_3$.

Для опыта, продолжавшегося 41,5 часа, было взято 68 г окиси алюминия, 17,8 г $K_2SO_4 \cdot BF_3$, содержавшие 5 г фтористого бора и 250 л изобутилена (см. табл. 1).

Из рис. 3 видно, что полученный полимер очень легкий, так как содержит 62,5—65,6% фракции с т. кип. 67—126° и только 5% фракции > 185°. Средняя конверсия изобутилена составляла 67%. Октановые числа фракций 98—106 и 170—185° были, соответственно, 100 и 90. Физико-химические константы полимера следующие: d_4^{20} 0,7168, n_D^{20} 1,4126, бромное число 136, молекулярный вес 116, непредельных 98,6%, октановое число 87.

Исследование показало, что катализатор продолжительное время является активным и эффективно работает при 150° без его регенерации. Получающийся полимер изобутилена может быть использован в качестве компонента моторного топлива, что отмечалось в работе с силикагелем (1).

В табл. 2 приводится химический состав некоторых фракций полимера, найденный с помощью оптического анализа методом комбинационного рассеяния света.

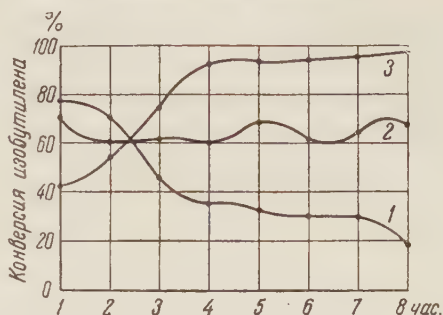


Рис. 4. Влияние носителя на конверсию изобутилена при полимеризации с катализатором BF_3 при 150° и объемной скорости 60 час⁻¹. 1 — BF_3 , 2 — окись алюминия и BF_3 , 3 — активированный уголь и BF_3

Таблица 2

Катализатор	Температура опыта, °C	Объемная скорость, час ⁻¹	Т. кип. фракции, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Химический состав	Т. кип. по (°), °C
BF_3 на окиси алюминия	150	60	98—106	0,7180	1,4117	2,4,4-триметилпентен-1	101,36
						2,4,4-триметилпентен-2	104,85
То же	150	60	108—120	0,7350	1,4222	3,4,4-триметилпентен-2	112,3
						2,3,4-триметилпентен-2	116,26
						2,3,4-триметилпентен-1	117,15

Как видно из табл. 2, процесс полимеризации изобутилена сопровождается реакцией изомеризации, благодаря которой образуются 3,4,4-триметилпентен-2, затем 2,3,4-триметилпентен-2 и 2,3,4-триметилпентен-1. В опытах при 150° фракция 108—126° составляет 16—23% (см. табл. 1).

Для опытов на влияние носителя употреблялось 68 г высушенной при 250° окиси алюминия или 20 г (100 см³) обезвоженного под вакуумом при 300° активированного древесного угля. В каждом опыте при 150° в реактор одновременно подавалось 5 г фтористого бора, получавшегося при разложении 17,8 г $K_2SO_4 \cdot BF_3$, и пропускалось 50 л изобутилена со скоростью 6 л/час.

Как видно из рис. 4, при отсутствии носителя конверсия изобутилена со временем резко падает и доходит до 18,7%, в опытах же с носителями конверсия или увеличивается до 96% (с активированным углем) или же остается в пределах 61—71% (с окисью алюминия).

Таким образом, при полимеризации изобутилена со фтористым бором целесообразно применять такие носители, как активированный уголь и окись алюминия.

Поступило
2 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Топчиев, Л. А. Алявдина, И. А. Страхов, Авт. свид. № 96995 (15 VII 1952). ² А. В. Топчиев, Л. А. Алявдина, Б. М. Тумерман, Авт. свид. № 72392 (28 X 1947). ³ P. Baumgarten, E. Müller, Ber., 69, 2688 (1936). ⁴ P. Baumgarten, H. Hennig, Ber., 72, 1743 (1939). ⁵ А. В. Топчиев, Л. А. Алявдина, ДАН, 119, № 3 (1958). ⁶ Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М.—Л., 1953.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. АНФИМОВА, В. А. ГЛЕМБОЦКИЙ,
член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН и А. С. ЩЕВЕЛЁВА

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И ПОВЕРХНОСТНЫХ
СВОЙСТВ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИЕЙ
ТРУДНОФЛОТИРУЕМЫХ СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ**

Из значительного числа встречающихся в природе окисленных свинцовых минералов, имеющих промышленное значение, некоторые (церуссит $PbCO_3$, англезит $PbSO_4$, вульфенит $PbMoO_4$ и частично ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$) сравнительно легко извлекаются флотацией.

Однако современная практика обогащения полезных ископаемых не располагает методами сколько-нибудь удовлетворительного извлечения таких окисленных свинцовых минералов сложного состава, как пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$, миметезит $Pb_5(ASO_4)_3Cl$, бедантит $PbFe_3(ASO_4)(SO_4)(OH)_6$ и плюмбоярозит $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$.

Систематическое недоизвлечение окисленных свинцовых минералов на обогатительных предприятиях приводит к значительным потерям свинца в процессах обогащения свинцовых окисленных и смешанных руд.

Сложные химический состав и структура указанных минералов резко отличают их от минералов, легко поддающихся воздействию обычно применяемых флотационных реагентов и извлекаемых в промышленном масштабе.

В связи с этим нами была предпринята попытка объяснить неудовлетворительные результаты извлечения пироморфита, миметезита, бедантита и плюмбоярозита на основе изучения их кристалло-химических особенностей и поверхностных свойств по отношению к воде и ряду флотационных реагентов, чтобы в результате подобного исследования изыскать наиболее эффективные методы извлечения перечисленных минералов.

Нами прежде всего были подсчитаны энергии кристаллических решеток исследуемых свинцовых минералов (по Ферсману)*. Как видно из приводимых в табл. 1 данных, значения энергии кристаллической решетки для церуссита, англезита и вульфенита (I группа) сравнительно мало отличаются друг от друга.

II группа минералов, куда можно включить миметезит, пироморфит и ванадинит, отличается большими величинами энергии решетки.

Наибольшими значениями энергии кристаллической решетки отличаются бедантит, миметезит, плюмбоярозит и пироморфит. Уже приведенные данные

Таблица 1

Группа	Минерал	Энергия кристаллической решетки, ккал	
		общая	отнесенная к единице валентности катионов
I	Церуссит	622,32	311,16
	Англезит	596,71	298,36
	Вульфенит	571,10	285,55
II	Ванадинит	3290,80	329,08
	Миметезит	3352,35	335,23
	Пироморфит	3329,30	332,93
III	Бедантит	5513,83	501,80
	Плюмбоярозит	10169,73	508,49

* Значения энергии кристаллической решетки отнесены нами к единице валентности катионов.

дают ориентировку в оценке флотационных свойств в отношении способности к взаимодействию всех перечисленных минералов с реагентами.

Наши исследования показали соответствие флотационных свойств и способности к взаимодействию данных минералов с реагентами подсчитанным величинам энергии кристаллической решетки. Так, например, установлено, что эффективность воздействия сернистого натрия на свинцовые окисленные минералы снижается при переходе от минералов I группы к минералам II и III групп. Плюмбоярозит отличается наиболее высоким значением энергии кристаллической решетки.

Этой особенности плюмбоярозита соответствует то, что он совершенно не поддается действию сернистого натрия, и сульфидизация не происходит даже при повышенной температуре. В подобных условиях церуссит и англезит весьма активно взаимодействуют с сернистым натрием.

Особенности взаимодействия с сернистым натрием и ксантогенатом и в соответствии с этим способность к флотации для церуссита и всех остальных исследованных окисленных свинцовых минералов были нами установлены: применением метода радиоактивных изотопов, измерением времени прилипания воздушного пузырька на электронном приборе конструкции одного из авторов (¹), а также почти для всех случаев — опытами непосредственной флотации минералов в различных условиях. Всеми этими опытами было установлено, что эффективность сульфидизации исследуемых свинцовых минералов и гидрофобизации их поверхности воздействием ксантогенатов (как в случае самостоятельного применения последних, так и в комбинации с предварительной сульфидизацией) почти во всех сериях опытов снижается в следующем ряду: церуссит — англезит — вульфенит — пироморфит — миметезит — бедантит — плюмбоярозит, т. е. изменяется практически в соответствии с ростом величины энергии кристаллической решетки.

Подобное отношение флотационной способности и способности сульфидизироваться к величине энергии кристаллической решетки показывает, что по мере ее роста увеличивается энергия связи поверхности минерала с диполями воды и прочность гидратных слоев, покрывающих поверхность частиц минерала собирателями, противодействующими взаимодействию минерала с флотационными реагентами. Существенные данные для суждения об адсорбционной и флотационной активности изучаемых минералов могут быть получены на основании рассмотрения кристалло-химических и структурных особенностей последних. Так, например, решетка церуссита (²) отличается в основном плоскостным характером, имеет параллельно направленные связи при отсутствии объемных конфигураций.

Эти особенности решетки церуссита создают благоприятные условия для замещения ионов решетки другими ионами и для внедрения в нее ионов флотационных реагентов. Все это находится в хорошем соответствии с адсорбционными и флотационными особенностями церуссита. Наличие отчетливой спайности по плоскостям (110) и (021) и весьма слабой спайности по плоскостям (010) и (012) указывает на обнажение при дроблении церуссита значительного числа ионов свинца, активных по отношению к взаимодействию с флотационными реагентами. Для англезита (³) характерна более плотная упаковка атомов, и он отличается в большей степени объемной, нежели плоскостной конфигурацией; это создает менее благоприятные условия для воздействия флотационных реагентов (что и наблюдается на практике).

В ряду анионов CO_3^{--} , SO_4^{--} и MoO_4^{--} ионные радиусы увеличиваются от CO_3^{--} к MoO_4^{--} . Известно, что при одном и том же заряде поляризуемость ионов увеличивается с увеличением ионного радиуса, при этом ионы как бы стягиваются и сближаются, что ведет к увеличению прочности кристаллической решетки и объясняет снижение взаимодействия с флотационными собирателями в ряду от церуссита к вульфениту (наряду

с рассмотренными выше другими кристалло-химическими особенностями этих минералов).

Для минералов II группы характерна структура кристаллической решетки типа апатита ⁽³⁾. Помимо уже указанных больших значений энергии решетки для этих минералов характерна плотная упаковка атомов и высокое координационное число (координационное число близких связей равно шести), свинец здесь прочно связан с соседними атомами; спайность выражена слабо.

Все это объясняет слабую способность минералов II группы к взаимодействию с флотационными реагентами.

Кристаллическая структура плюмбоярозита исследована недостаточно, однако на основе имеющихся в литературе данных следует отметить характерное для структуры этого минерала наличие очень близких прочных связей, что вместе с исключительно высокими значениями энергии кристаллической решетки минерала обуславливает ярко выраженную инертность к флотационным реагентам-собираателям.

Установлено в результате опытов с применением радиоактивных изотопов и флотационных опытов, что щелочность пульпы, влияя, по-видимому, на гидратированность поверхности, оказывает значительное влияние на флотационные свойства исследуемых минералов.

С изменением щелочности среды изменяется устойчивость закрепления флотационного реагента на сульфидизированной поверхности минералов.

Щелочная среда является оптимальной для церуссита (рН 8,5—9,5) и вульфенита (рН 8,0—8,5). Для англезита предпочтительнее слабощелочная. Нейтральная среда является оптимальной для пироморфита и ванадата. Миметезит и бедантит флотируются в слабокислой среде (рН 5,5—6,0). Таким образом, щелочность пульпы при флотации сульфидизированных окисленных свинцовых руд должна устанавливаться в зависимости от их минералогического состава.

Все указанные минералы требуют различных условий сульфидизации, причем продолжительность сульфидизации увеличивается при переходе от минералов I группы к минералам III группы. Плюмбоярозит сульфидизации не поддается. Опытами, однако, установлена возможность флотации плюмбоярозита с применением фосфотена*.

В качестве новых и эффективных флотационных реагентов для флотации труднообогатимых окисленных свинцовых руд могут быть применены: фосфотен, нефть, автол и полугудрон совместно с ксантогенатами.

Авторы выражают признательность акад. Н. В. Белову и проф. Г. Б. Бокию за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Поступило
18 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹В. А. Глембоцкий, Изв. АН СССР, ОТН, № 11 (1953). ²Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, 1950. ³А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950.

* Фосфотен является нафтовым производным щелочного дитиофосфата.

О. Н. ГРИГОРОВ и Ю. М. ЧЕРНОБЕРЕЖСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ИОНОВ И СУСПЕНЗИОННОГО ЭФФЕКТА В ЖИДКИХ СУСПЕНЗОИДНЫХ ДИАФРАГМАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 XI 1957)

Изменение чисел переноса ионов в различных капиллярных системах как с жестким скелетом, так и порошковых, составленных из отдельных соприкасающихся между собой частиц, было наблюдаено и изучалось многими исследователями (¹). Это явление может быть объяснено существованием двойного электрического ионного слоя на границе раздела фаз и участием ионов, входящих в него, в переносе тока через капиллярную систему. Подобное явление было наблюдаено для растворов высокомолекулярных соединений и, в частности, А. И. Юрженко (²) показал для желатины, что числа переноса иона хлора в желатине остаются практически постоянными,

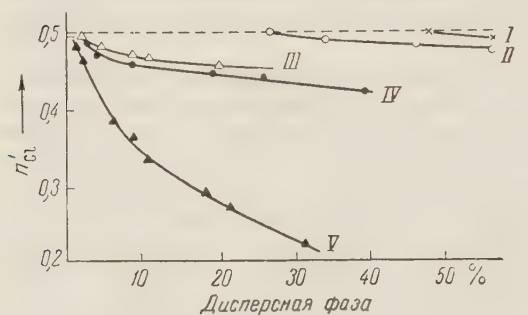


Рис. 1. Изменение чисел переноса в суспензиях кварца и бентонита в зависимости от количества дисперсной фазы. I — IV — кварц, размер частиц: I — 6 — 10 μ , II — 3 — 6 μ , III — 1 — 3 μ ; IV — $< 1 \mu$; V — бентонит

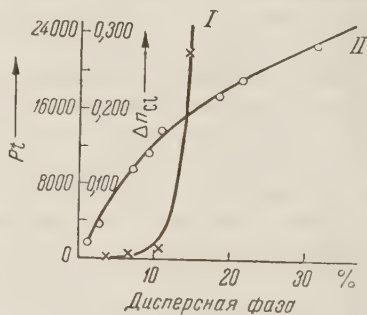


Рис. 2. Структурная вязкость и числа переноса для суспензий бентонита в зависимости от количества дисперсной фазы. I — P_t : (P — давление в миллиметрах водного столба, t — время в секундах); II — Δn_{Cl}

независимо от того, находится ли желатина в виде студня или золя (в расплавленном состоянии). Последнее говорит о том, что на изменении чисел переноса может и не сказаться существенно, каким образом создается имеющаяся в растворе структура — подвижными частицами (большими молекулами для желатины) или неподвижным сплошным скелетом. Отсюда следует, что в суспензиях необратимых коллоидов (суспензоидов) изменение чисел переноса ионов может иметь место и в случае стабильной суспензии значительной концентрации. Пространство между частицами мы можем также рассматривать как систему пор, хотя и подвижную.

Суспензионный эффект, обнаруженный и исследованный впервые Вигнером и Галманом (³), привлек внимание многих исследователей в особенности за последние годы (⁴⁻⁹). Сущность этого явления состоит в том, что

pH суспензии и выделенного из нее ультрафильтрата или центрифугата в общем случае неодинаковы. Разница в величинах pH возрастает с увеличением концентрации суспензии, и направление этого изменения зависит от знака заряда частиц твердой фазы. При отрицательном заряде частиц pH суспензии ниже, чем ультрафильтрата; для положительного заряда получается обратный результат. Хотя на сущность этого явления имеются различные точки зрения, большинство авторов привлекает для объяснения наблюдаемых фактов равновесие Доннана, благодаря чему удается вполне удовлетворительно объяснить основные результаты измерений. Другую точку зрения для объяснения причины суспензионного эффекта высказывают Енни, Нилсен, Колеман и др.⁽⁵⁾; они видят причину суспензионного эффекта в большом диффузионном потенциале, возникающем при измерении активности ионов (в частности pH) на границе соединения KCl солевого мостика с суспензией.

Овербек⁽¹⁰⁾ проводит сопоставление эдс Доннана и суспензионного эффекта и говорит об их идентичности. Он приходит к выводу, что экспериментально измеренный потенциал Доннана складывается из разности потенциалов между суспензией и раствором, т. е. мембранного потенциала и двух диффузионных потенциалов, и что классическое уравнение для эдс Доннана является ошибочным, если подвижности противоионов зависят от взвешенных частиц. Эта ошибка, вероятно, существует в тех случаях, когда частицы имеют значительный заряд.

Настоящая работа имела своей целью выяснение зависимости изменения чисел переноса ионов жидкими суспензионными диафрагмами от количества дисперсной фазы в суспензии и от степени дисперсности составляющих ее частиц и затем нахождение связи между изменениями чисел переноса ионов и наблюдавшимися величинами суспензионных эффектов. В качестве объектов исследования были выбраны бентонит Оглавлинского месторождения и порошок кварца, классифицированный отмучиванием на ряд фракций. Результаты опытов по числам переноса ионов* в суспензиях бентонита и кварца в растворах 0,01 N KCl приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что с ростом концентрации дисперсной фазы наблюдается уменьшение чисел переноса Cl-иона в суспензии, т. е., иначе говоря, увеличение числа переноса катиона K⁺, что согласуется с отрицательным знаком заряда этих частиц.

Увеличение дисперсности частиц приводит также к уменьшению чисел переноса Cl-иона. Суспензия бентонита, имеющая частицы более мелкие, чем фракции кварца, а ϕ -потенциал того же порядка, как у кварца, дала значительно больший эффект изменения чисел переноса.

Для выяснения влияния структурообразования в суспензии на изме-

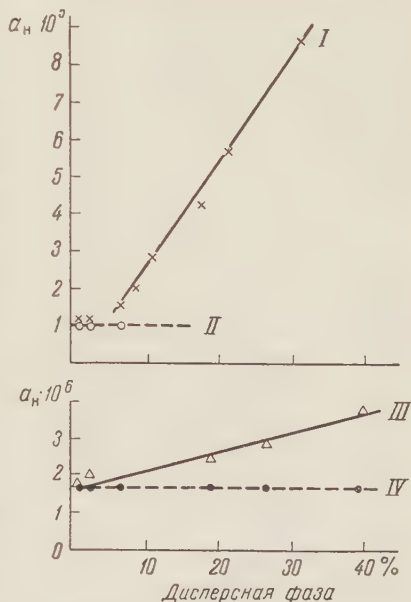


Рис. 3. Влияние концентрации суспензии бентонита и кварца на величину суспензионного эффекта (α_n): I—для суспензии бентонита; II—для центрифугата бентонита; III—для суспензий кварца ($< 1 \mu$); IV—для центрифугата кварца

* Измерения чисел переноса Cl-иона проводились аналитическим путем по методике, применявшейся в ряде работ на кафедре коллоидной химии ЛГУ (1), в приборе с несколько измененной конструкцией, приспособленной для измерения эффекта в жидких средах.

нение чисел переноса были проведены определения структурной вязкости, результаты которых для бентонита приведены на рис. 2. Ход кривых показывает, что в данном случае структура не является определяющим фак-

тором в изменении чисел переноса Cl^- -иона, так как в противном случае ход кривых был бы одинаков.

На рис. 3 приведены данные измерений активности H^+ -ионов a_H с помощью стеклянного электрода в суспензиях и центрифугатах бентонита и кварца (фракция с размером частиц меньше 1μ). Для кварца и бентонита наблюдается прямолинейная зависимость роста активности H^+ -иона суспензии с ростом процента дисперсной фазы, что отмечалось ранее другими авторами.

Данные о влиянии на суспензионный эффект концентрации дисперсной фазы и размера частиц приводятся в табл. 1.

Как видно из таблицы, для фракции кварца с диаметром частиц $3-6\mu$ почти не наблюдается суспензионного эффекта даже при концентрации дисперсной фазы 67%, тогда как для кварца с диаметром частиц $< 1\mu$ при концентрации 40% этот эффект составляет около 0,4 рН.

Таким образом, приведенные данные показывают, что тонкие взвеси суспензионного типа могут значительно изме-

нять числа переноса ионов, и это изменение, возрастая с концентрацией, находится в прямой связи с суспензионным эффектом.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
18 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Сб. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Изд. АН СССР, 1956, стр. 130. ² А. И. Юрженко, Бюлл. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, № 8—9 (1951). ³ G. Wiegner, Koll. Zs., **51**, 49 (1930); H. Pallman, Kolloidchem. Beih., **30**, 334 (1930). ⁴ А. И. Рабинович, П. С. Васильев, Т. В. Готовская, ДАН, **3**, 109 (1935). ⁵ Н. Jenny, Science, **112**, 164 (1950). ⁶ С. Е. Marshall, Science, **113**, 43 (1951). ⁷ E. Eriksson, Science, **113**, 418 (1951). ⁸ K. J. Mysels, Science, **114**, 424 (1951). ⁹ С. Е. Marshall, Science, **115**, 361 (1952). ¹⁰ J. Th. G. Overbeek, J. Coll. Sci., **8**, N 6 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. П. ДОБЫЧИН

**ПРОВЕДЕНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКОГО ДИФфуЗИОННОГО ПРОЦЕССА
С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 XI 1957)

Химическое разрушение твердых тел, сопровождающееся образованием на поверхности последних пористого слоя твердых продуктов, зачастую тормозится диффузией реагирующих веществ сквозь этот слой в зоне реакции. К числу таких процессов относится окисление ряда металлов, горение высокозольного топлива, выжигание кокса из алюмосиликатных катализаторов крекинга, выщелачивание плавов, получение пористого стекла действием кислот на натровоборосиликатное стекло и ряд других. В тех случаях, когда определяющей стадией процесса является диффузия в пористом слое, концентрации реагирующего вещества в объеме (растворе, газе) и у наружной поверхности пористого слоя успевают выравниваться и не отличаются между собой.

Введем обозначения: D — эффективный коэффициент диффузии реагирующего вещества в пористом слое продуктов; h — толщина пористого слоя продуктов; x — текущая координата вдоль толщины пористого слоя ($0 < x < h$); dc/dx — градиент концентрации диффундирующего вещества; dm/dt — скорость реакции; t — время; M — стехиометрический коэффициент, равный количеству реагирующего вещества, расходуемому при образовании 1 см³ пористого слоя; k — константа скорости химической реакции; c_h — действующая концентрация реагирующего вещества на границе пористый слой — непрореагировавший слой; c_0 — концентрация реагирующего вещества в объеме газовой (или жидкой) фазы у наружной границы пористого слоя.

Согласно второму закону Фика

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (1)$$

граничные условия:

$$x = 0, \quad c_{0,t} = f(t); \quad (2)$$

$$x = h, \quad c_h \simeq 0. \quad (3)$$

В условиях установившегося процесса величина диффузионного потока реагирующего вещества сквозь пористый слой к зоне реакции равна скорости реакции:

$$-D \frac{dc}{dx} = \frac{dm}{dt} = M \frac{dh}{dt} = kf(c_h). \quad (4)$$

Точное решение задачи для случая $c_{0,t} = \text{const}$, данное Л. А. Вулицом⁽¹⁾, во многих случаях может быть заменено приближенным решением в граничных условиях. При $c_{0,t} = \text{const}$ обычно имеет место квазистационарный процесс

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{c_{0,t} - c_{h,t}}{h} \simeq \frac{c_0}{h}. \quad (5)$$

Условие квазистационарности означает, что, хотя величина c_0/h с ростом h падает, градиент dc/dx в каждый данный момент вдоль всего слоя практически одинаков. Отсюда, учитывая (4) и (5),

$$-D \frac{dc}{dx} = C \frac{c_0}{h} = M \frac{dh}{dt}. \quad (6)$$

Из (6) следует найденный Тамманом ⁽²⁾ так называемый «квадратичный» (или «параболический») закон

$$h^2 = \frac{2c_0 D}{M} t. \quad (7)$$

Скорость процесса переменна. По мере увеличения толщины слоя происходит уменьшение градиента концентрации, а следовательно, и действующей концентрации, являющейся результатом установления подвижного равновесия в зоне реакции на границе непрореагировавшего твердого тела. Таким образом, при постоянстве концентрации реагирующего вещества в объеме, его действующая концентрация в сфере реакции в течение процесса будет падать и химические условия формирования пористого слоя продуктов будут изменяться. Это не привлекавшее к себе внимание обстоятельство проявляется в слоистой структуре пористых стекол ^(3,4), внешне напоминающей картину колец Лизеганга. Отсюда возникает вопрос о том, как обеспечить постоянство концентрации реагирующего вещества в зоне реакции в течение процесса, что должно автоматически приводить к его протеканию с постоянной скоростью, не меняющейся по мере нарастания пористого слоя. Задача заключается в нахождении вида функции $f(t)$ изменения концентрации реагирующего вещества в объеме (газа или раствора), обеспечивающей выполнение этих условий.

Точное решение связано с рядом трудностей и проведение его представляется целесообразным после выяснения вопроса путем приближенного решения и экспериментальной проверки.

Обратимся к приближенному решению. Согласно условию

$$\frac{dh}{dt} = A = \text{const}, \quad (8)$$

откуда

$$h = At. \quad (9)$$

Подставив (5), (8) и (9) в граничные условия (2), (4), находим искомую функцию:

$$c_{0,t} = \frac{MA^2}{D} t = Bt. \quad (10)$$

Итак, условием постоянства скорости процесса и действующей концентрации в зоне реакции является линейный рост концентрации реагирующего вещества в объеме в течение процесса.

Из (10) видно, что скорость образования пористого слоя ($A = dh/dt$) растет пропорционально квадратному корню из скорости роста концентрации реагирующего вещества в объеме (B). Полученный результат связан со следующими основными допущениями: квазистационарность процесса и линейное распределение концентрации реагирующего вещества в пористом слое, а также независимость пористой структуры слоя продуктов от его толщины, или, точнее, практическое постоянство эффективного коэффициента диффузии по толщине пористого слоя и во времени процесса. Следует особо подчеркнуть, что те же самые допущения лежат и в основе «параболического» закона, хорошее подчинение которому большого числа процессов убедительно свидетельствует о том, что эти условия реально выполняются на опыте.

Как следует из «параболического» закона, время установления диффузионного равновесия и квазистационарного режима есть величина порядка h^2/D . Расстояние, на котором выравнивается концентрация за данное время, будет иметь порядок величины \sqrt{Dt} и должно быть велико по сравнению с расстоянием $h = At$, через которое должно диффундировать реагирующее вещество, откуда

$$t < \frac{D}{A^2} = \frac{M}{B}. \quad (11)$$

После достижения этого времени должно наступать нарушение найденного простого закона (10).

Из (10) и (11) следует, что максимально допустимая концентрация $C_{0,t} = Bt$ реагирующего вещества в объеме должна быть меньше объемного стехиометрического коэффициента M , максимальная допустимая скорость нарастания концентрации B меньше частного от деления M на полное время процесса t , за которое на твердом теле успеет образоваться пористый слой толщиной h , а максимальная толщина пористого слоя

$$h_{\text{д}}^* = At = A \frac{C_{0,t}}{B} < \frac{AM}{B} = \frac{D}{A^2}. \quad (12)$$

Удобным объектом для экспериментальной проверки правильности полученных результатов явилось получение пористого стекла выщелачиванием в кислоте натровоборосиликатного стекла $\text{Na} = 7/23$ (состав в мол. %: Na_2O 7, B_2O_3 23, SiO_2 70).

Необходимые для подготовки экспериментов значения D были вычислены по уравнению (7) из данных опытов О. С. Молчановой, З. Г. Славянской и А. В. Кругловой по кинетике нарастания пористого слоя на стекле $\text{Na} = 7/23$ при его выщелачивании в растворах кислот постоянной концентрации. Для температур 24 и 25° и растворов серной и соляной кислот от 1 до 3*N* они изменялись от 0,00013 до 0,008 см²/час. Из состава исходного пористого стекла вычислена величина $M = 4,71 \cdot 10^{-3}$ экв/см³·час.

Исходя из всех полученных значений D (от 0,0438 до 0,114 см²/час) и почерпнутых из экспериментальных данных значений A (от 0,005 до 0,04 м/час), с помощью уравнения (10) были вычислены необходимые величины скорости роста концентрации кислоты B (от 0,000012 до 0,70 экв/см³·час). Задаваясь различными значениями длительности опыта (от 5 до 72 час.), мы определили, что предельно допустимые значения B равны от 0,000065 до 0,00094 экв/см³·час.

Для опытов при комнатной температуре с серной кислотой в предположении $D = 0,001 \div 0,005$ см²/час и $A = 0,01$ см/час получаем $B = 0,000094 \div 0,00047$ экв/см³·час и $h < 0,1 \div 0,5$ см.

Таблица 1

№ опыта	$\frac{B}{\left(\frac{\text{экв}}{\text{см}^3 \cdot \text{час}}\right) \cdot 10^4}$	$t_{\text{лин}}, \text{ час}$	$h_{\text{лин}}, \text{ см}$	$A_{\text{лин}}, \text{ см/час}$	$D, \text{ см}^2/\text{час}$	$\sqrt{\frac{B_1}{B_2}}$	$\frac{A_{1\text{лин}}}{A_{2\text{лин}}}$	$\frac{h_{2\text{лин}}}{h_{1\text{лин}}}$	
								эксп.	рассч.
1	1,07	4—4,5	0,045— —0,50	0,0112	0,0055	1,44	1,54	1,20—1,33	1,37
2	0,516	8,5	0,060	0,0074	0,0050				

Опыты проводились при комнатных температурах на полированных образцах стекла $\text{Na} = 7/23$. Толщина пористого слоя измерялась в процессе выщелачивания с помощью измерительного микроскопа. Линейный рост концентрации кислоты достигался непрерывным прикапыванием крепкой серной кислоты из маностатированного мерного цилиндра в тот или иной

объем интенсивно перемешиваемой дистиллированной воды. Результаты двух таких опытов приведены в табл. 1. Как видно по кинетическим кривым $h(t)$ и $c_0(t)$ двух опытов (см. рис. 1), в течение нескольких первых часов

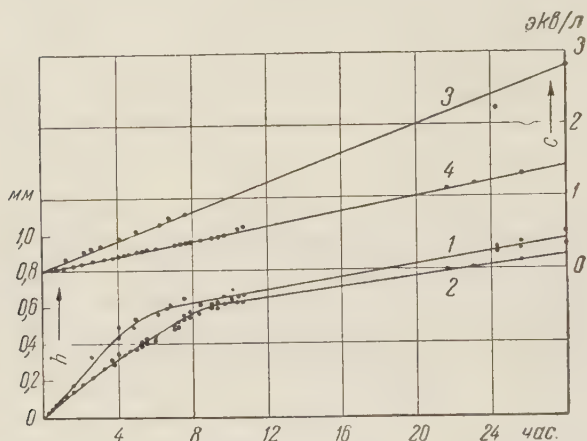


Рис. 1. Кинетические кривые опытов по линейному режиму. 1 — $h(t)$, опыт 1; 2 — $h(t)$, опыт 2; 3 — $c_0(t)$, опыт 1; 4 — $c(t)$, опыт 2

толщина пористого слоя, действительно, растет с постоянной скоростью. Затем скорость процесса, как и следовало ожидать, падает. Интересно отметить, что первый полупрозрачный слой («стратта») появляется в момент срыва линейного режима и связанного с этим падением скорости. Скорости выщелачивания по линейному режиму, в соответствии с (10), растут прямо пропорционально квадратному корню из скорости роста концентрации.

Наблюдаемое на опыте соотношение толщин слоев, проработанных по линейному режиму ($h_{2\text{лин}}/h_{1\text{лин}} = 1,20-1,33$), достаточно близко совпадает со значением 1,37, вычисленным из приближенного соотношения $h_{2\text{лин}}/h_{1\text{лин}} \approx A_2 B_1 / A_1 B_2$ вытекающего при упрощающем допущении из уравнения (12).

Автор выражает благодарность О. М. Тодесу за ценные советы и замечания при обсуждении рукописи.

Поступило
14 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Вулис, ЖТФ, 10, 1959 (1940). ² G. Таммманн, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 111, 78 (1920). ³ И. В. Гребенщиков, О. С. Молчанова, ЖОХ, 12, 588 (1942). ⁴ О. С. Молчанова, Диссертация, Л., 1943.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. А. ИОФА

**АДСОРБЦИЯ СЕРЫ НА ЖЕЛЕЗЕ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ
СЕРОВОДОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 XII 1957)

В связи с изучением механизма процессов, связанных со стимулирующим и ингибирующим действием сероводорода на коррозию железа в кислых растворах в присутствии некоторых органических соединений ⁽¹⁾, представляло интерес измерить адсорбцию серы на железе из этих растворов.

Адсорбция измерялась с использованием метода радиоактивных изотопов. Из радиоактивной серы (S^{35}) и порошка железа приготавливалось сернистое железо, которое разлагалось раствором H_2SO_4 , и выделяющийся радиоактивный сероводород при продувании водорода переводился в $0,1 N NaOH$. Получался $0,05-0,7 N Na_2S^*$. Пластины х. ч. железа (Хильгера) или железа армо после обезжиривания помещались на определенный срок в раствор $H_2SO_4 + Na_2S^*$, вынимались, промывались дистиллированной водой и высушивались. Опыт показал, что полное освобождение от избытка раствора происходит после 3-минутной промывки; во всех случаях мы промывали в течение 5 минут. Радиоактивность пластинок определялась при помощи торцевой счетной трубки. Удельная активность растворов измерялась по числу импульсов от взвешенной на точных весах небольшой капли разбавленного водой

Таблица 1
Адсорбция из раствора $0,1 N H_2SO_4^+$

Концентрация Na_2S, N	Продолж. адсорбции, мин	Γ , (г-экв/см ²) 10^{10}
$1,5 \cdot 10^{-5}$	3	10
	15	32
	30	36
$1,5 \cdot 10^{-4}$	1	20
	3	36
	15	44
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1	33
	5	43
	150	110

основного раствора, нанесенной на серебряную или медную пластинку и высушенной над электроплиткой досуха. Фактор шероховатости пластинок оценивался сравнением числа импульсов после адсорбции серы в одинаковых условиях, даваемых данной и хорошо отполированной пластинками, для последней он был принят равным 1,2.

Таблица 2

Концентрация, N			Продолж. адсорбции, мин.	Γ , (г-экв на 1 см ²) 10^{10}
Na_2S	H_2SO_4	$N(C_4H_9)_4^+$		
$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,1	нет	15	40
$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1	32
			15	45
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1	10^{-3}	5	43
	1,4		5	42
	6,0		5	38

В табл. 1 приведены средние результаты измерения адсорбции на х. ч. железе в г-экв на 1 см² истинной поверхности при $t = 20^\circ$. Опыты с железом армо дали аналогичный результат.

Добавление ингибитора $N(C_4H_9)_4^+$ не изменяло величину адсорбции (см. табл. 2).

Возрастание адсорбции со временем в случае раствора кислоты, содержащего более $10^{-4} N Na_2S$ без ингибитора, связано, очевидно, с увеличением поверхности вследствие травления. Поверхность пластинки, кроме того,

уже через 6—10 минут покрывается пузырьками вспучивания, число и размеры которых возрастают со временем травления. В присутствии ингибитора пластинки остаются гладкими и блестящими, адсорбция мало растет со временем.

Рост измеряемой величины адсорбции при длительном нахождении пластинки в растворе может быть вызван также излучением от серы, проникшей в глубь металла. Это проникновение

определялось измерением радиоактивности железных пластинок после адсорбции из раствора $1N H_2SO_4 + 4,6 \cdot 10^{-4} N Na_2S^*$, последовательного снятия верхнего слоя металла тонкой наждачной бумаги (№ 000) и взвешивания на точных весах. Проникновение анионов SO_4^{2-} , а также J^- и Br^- в глубь пластины было ранее обнаружено Н. А. Балашовой (3).

На рис. 1 показана кривая изменения активности пластинки по мере снятия слоя металла с поверхности, из которой видно, что некоторое количество серы (около 10%) проникает в глубь металла более чем на $1,5 \mu$. Поглощение электронов, излучаемых S^{35} , слоем железа в 1μ не превышает 10—12% (найденно из кривой поглощения слоями алюминиевой фольги, принимая одинаковое поглощение на 1 мг/см^2 для Al и Fe).

Как видно из данных табл. 3, опыты показали, что скорость растворения железа в растворе серной кислоты, содержащей H_2S , почти не изменяется от добавления KJ, однако эта скорость сильно возрастает, если к раствору $H_2SO_4 + KJ$ добавить Na_2S .

Можно сделать вывод, что адсорбированная сера связывается с железом более прочно, чем йод, и последний при адсорбции серы вытесняется с поверхности, так как замедляющее действие KJ почти полностью исчезает при добавлении Na_2S к раствору (табл. 3, строки 3 и 4), в то время как добавление KJ к раствору $H_2SO_4 + Na_2S$ практически не изменяет величину адсорбции серы (табл. 4).

Однако сильно выраженное замедляющее коррозию действие ионов $N(C_4H_9)_4^+$ в растворе, содержащем Na_2S и KJ, по сравнению с действием раствора кислоты, содержащего только Na_2S (табл. 3, строки 5 и 6), свидетельствует о наличии на поверхности

Таблица 3

Скорость растворения железа в $1N H_2SO_4 +$

Концентрация, N			Скорость раств., г/см ² . час.
Na ₂ S	KJ	$N(C_4H_9)_4^+$	
нет	нет	нет	$4 \cdot 10^{-4}$
0,001	нет	нет	$9 \cdot 10^{-4}$
0,001	0,001	нет	$7,8 \cdot 10^{-4}$
нет	0,001	нет	$2,2 \cdot 10^{-5}$
0,001	0,001	0,001	$7,2 \cdot 10^{-6}$
0,001	нет	0,001	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Таблица 4

Состав раствора, N				Продолж. ад- сорбции, мин.	Г, (г-экв/см ²) · 10 ¹⁰
H ₂ SO ₄	Na ₂ S	KJ	$N(C_4H_9)_4^+$		
1,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	нет	нет	5	44
0,1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	нет	5	42
1,0	10^{-3}	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	20	46
1,0	10^{-3}	нет	10^{-3}	20	45

* Небольшая начальная задержка на кривой спада радиоактивности при снятии очень тонких слоев металла связана, очевидно, с тем, что величина зерен абразива наждачной бумаги составляет 0,2—0,3 μ .

значительных количеств йода (^{1,2}). Действительно, опыты по измерению адсорбции ионов йода на железе из растворов $H_2SO_4 + KJ$ при помощи меченого KJ^{131} показали, что в присутствии Na_2S адсорбция йода уменьшается всего лишь на 20—25%.

Опыты снятия поляризационных кривых указывают на снижение водородного перенапряжения на железе при добавлении Na_2S к раствору H_2SO_4 . Однако присутствие в растворе кислоты органического ингибитора, например сульфата тетрабутиламмония, одновременно с Na_2S приводит к значительному повышению перенапряжения.

Следует еще указать, что добавление ингибитора к раствору $H_2SO_4 + H_2S$ предотвращает появление водородной хрупкости при травлении в нем железа. Так, например, стальная проволока толщиной 0,2 мм, катодно поляризуемая током = 0,01 а/см² под грузом в 1 кг в растворе 1N $H_2SO_4 + 10^{-3}N Na_2S$, разрывается через 2—3 мин., однако после добавления 10^{-3} м/л сульфата тетрабутиламмония она не разрывается в течение 4—5 часов. В чистом 1,0 N H_2SO_4 проволока не разрывается также в течение 4—5 часов.

Адсорбция серы на железе представляет собой необратимый процесс. Это следует из того факта, что она почти не изменяется от длительного промывания пластинки водой. При промывке пластинки раствором 1N H_2SO_4 в течение 10 мин. адсорбция с $35 \cdot 10^{-10}$ уменьшилась лишь до $27 \cdot 10^{-10}$ г-экв/см².

Средняя величина адсорбции серы за 5 мин. из раствора 1N $H_2SO_4 + 0,001N Na_2S$ равна $42 \cdot 10^{-10}$ г-экв/см² или $21 \cdot 10^{-10}$ г-ат серы на 1 см². Эта величина несколько меньше, чем необходимо для образования двухатомного слоя ионов S^{2-} ($r = 1,84 \text{ \AA}$, для монослоя $\Gamma = 12,3 \cdot 10^{-10}$ г-экв/см²). Указанное значение адсорбции отвечает связыванию немного меньше, чем одного атома серы с одним атомом железа (для $\alpha\text{-Fe}$ $r = 1,238 \text{ \AA}$, на поверхности $27 \cdot 10^{-10}$ г-ат/см²). Однако точного расчета величины адсорбции произвести невозможно из-за проникновения серы в глубь металла.

Сравнение вышеуказанных данных с величиной адсорбции йода на железе (⁴) все же показывает, что сера покрывает значительно большую часть поверхности железа.

Стимулирующее действие сероводорода на скорость растворения железа в кислотах, связанное главным образом с ускорением анодного процесса (⁵), вызывается, по-видимому, ослаблением связи между атомами железа и облегчением их ионизации вследствие возникновения прочной связи атомов железа с серой*.

Необходимо также объяснить исчезновение стимулирующего действия сероводорода в присутствии некоторых ингибиторов и усиление их замедляющего действия на коррозию в присутствии H_2S по сравнению с действием этих ингибиторов в отсутствие последнего. Опыты показали, что при данной концентрации ингибитора в растворе существует оптимальная концентрация H_2S , при которой наблюдается максимальный замедляющий эффект. Увеличение концентрации ингибитора, например трибензиламина, дает возможность увеличить концентрацию H_2S до $10^{-2}N$ без снижения совместного замедляющего коррозию эффекта.

Важно отметить, что H_2S существенно усиливает ингибирующее действие только в случае органических оснований; органические кислоты и спирты, например капроновая кислота или гексильовый спирт, а также сульфокислоты увеличивают стимулирующее действие H_2S .

Эти факты позволяют высказать предположение, что катионы ингибитора дают прочно связанные (электростатическими силами) пары с образующимися на поверхности железа диполями $Fe-S$. Число этих пар на единицу поверхности определяется концентрацией ингибитора

* Несколько отличный механизм стимулирующего действия сероводорода предложили Макрайдес и Хаккерман (⁶).

в растворе. При недостаточной концентрации ингибитора стимулирующие свойства H_2S сохраняются. Подтверждением этому может служить указанное выше увеличение водородного перенапряжения в растворе кислоты при совместном присутствии H_2S и ингибитора и связанное с этим уменьшение скорости растворения железа. При этом, вероятно, происходит уменьшение поверхностной концентрации адсорбированных атомов водорода $[H]_s$, о чем свидетельствует снижение водородной хрупкости при $i = \text{const}$ в растворе $H_2SO_4 + H_2S$ при добавлении к нему органического основания. Как и в случае совместного действия галоидных ионов и органических оснований в присутствии As_2O_3 (⁷), уменьшение хрупкости, связанное с уменьшением скорости диффузии атомарного водорода в металл, вызывается повышением катодного потенциала от добавления ингибиторов и увеличением скорости удаления водорода по электрохимическому механизму.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. А. Иофа, Вестн. МГУ, № 2, 139 (1956). ² З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН, **84**, 543 (1952). ³ Н. А. Балашова, ДАН, **103**, 639 (1955). ⁴ З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, ДАН, **91**, 1159 (1953). ⁵ В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, ЖФХ, **21**, 201 (1947). ⁶ A. Makrides, N. Haskermap, Ind. and Eng. Chem., **47**, 1773 (1955). ⁷ З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, ДАН, **86**, 577 (1952).

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ, Н. Е. ХАЗАНОВА и Л. Р. ЛИНШИЦ

ДИФФУЗИЯ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ТРОЙНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 XII 1957)

Скорость диффузии в растворах определяется градиентами химических потенциалов ⁽¹⁾. В критической точке двойного раствора производная от химического потенциала компонента по составу равна нулю ⁽²⁾. Поэтому в критической точке двойного раствора градиент химического потенциала компонента равен нулю при градиенте концентрации компонента, отличном от нуля.

Прекращение диффузии к критической области двойного раствора, впервые предсказанное Д. П. Коноваловым, только недавно получило экспериментальное подтверждение ^(3,4). Этот факт практически полного прекращении диффузии в критической области очень интересный в теоретическом отношении, приобретает большое значение для практики, так как накладывает особый отпечаток на кинетику процессов, протекающих в этой области ⁽⁴⁾.

В критической точке тройного раствора ни одна из производных химических потенциалов компонентов по составу, в отличие от двойных систем, не превращается в нуль ⁽²⁾. Поэтому, в общем случае, скорость диффузии компонентов тройного раствора вблизи критической точки не будет падать до очень малого значения. Однако, если раствор является разбавленным в отношении третьего компонента, то с большой степенью приближения к основным компонентам можно прилагать теорию двойных систем. Тогда в таких системах вблизи критической точки скорость диффузии двух основных компонентов останется близкой к нулю, так как производные химических потенциалов компонентов по составу в критической точке будут очень мало (тем меньше, чем меньше добавка третьего компонента) отличаться от нуля. Производная же химического потенциала третьего компонента будет отлична от нуля, и диффузия его должна протекать с конечной скоростью.

Использование такого явления позволило бы производить обогащение третьим компонентом (или очистку от третьего компонента), если заставить диффундировать его через какую-то линию раздела с относительно гораздо большей скоростью, чем диффундировали бы основные компоненты. Использование такого явления позволило бы также проводить избирательные химические гетерогенные реакции, которые протекали бы по химической кинетике для третьего компонента, в то время как для двух основных компонентов эти реакции могут протекать только по диффузионной или смешанной кинетике ⁽⁴⁾. Поэтому исследование скорости диффузии компонентов в критической области таких тройных смесей представляет большой интерес.

Задача данного исследования была ограничена решением основного вопроса — однозначно выяснить, происходит ли за счет молекулярной диффузии в критической области заметное обогащение раствора третьим компонентом, играющим роль небольшой добавки к двойной системе.

Исследование диффузии в тройных растворах было по ряду причин поставлено на примере системы триэтиламин — вода с добавкой небольшого количества бутиламина. Исследование проведено методом капилляра. Для

работы были использованы капилляры диаметром около 2 мм и длиной около 40 мм. Опыты велись в течение 50—90 часов. Термостатирование осуществлялось с погрешностью $\pm 0,05^\circ$. Методика проведения опытов была та же, что и при исследовании диффузии в критической области двухкомпонентных систем (^{3,4}).

Минимальная величина добавки бутиламина ограничивалась точностью применяемого метода анализа по ван-Слайку. Конструкция аппарата и методика анализа, разработанные в применении к данному случаю*, позволяли определять содержание бутиламина порядка 1 мг, находящегося примерно в 10 мл жидкости, с относительной погрешностью 3—5 вес. %.

Исследование диффузии в трехкомпонентной смеси было проведено для растворов, в которых всегда сохранялось одно и то же отношение бутиламина к триэтиламину ($\sim 1 : 14$). Определения проведены для одной температуры 18° (критическая температура исследованной тройной смеси $21,8^\circ$).

Для получения более четких результатов (если учесть ограниченную чувствительность метода анализа на бутиламин) для исследования был выбран большой градиент концентраций диффундирующего компонента. Разница в концентрациях исходных растворов в стакане и в капилляре составляла порядка $0,2 \text{ г/см}^3$ для триэтиламина и порядка $0,013 \text{ г/см}^3$ для бутиламина.

Таблица 2

Коэффициент диффузии триэтиламина $D_{\text{бут}}$ в тройной смеси при 18°

Концентрация в капилляре, г/см ³		Продолжительность, час.	$D \cdot 10^{-7}$, см ² /сек
начальная	конечная		
Концентрация триэтиламина в стакане 36,3 вес. %			
0,157	0,166	45,25	2,3
0,157	0,164	45,25	1,4
0,169	0,180	45,9	5,2
0,169	0,182	45,9	3,7
0,169	0,184	69,9	4,7
0,158	0,178	95,3	5,3
0,158	0,169	71,4	2,2
0,158	0,169	71,4	2,2

Среднее . . . $3,4 \pm 0,4$

Концентрация триэтиламина в стакане 19,3 вес. %

0,000	0,0302	65,5	15,9
0,000	0,0326	65,5	18,4
0,000	0,0370	69,1	18,6
0,000	0,0379	69,1	19,7

Среднее . . . $18,1 \pm 0,5$

Из приведенных в табл. 1 и 2 данных видно, что коэффициент диффузии бутиламина как в критической области, так и в разбавленных растворах имеет один и тот же порядок. Несколько большее значение $D_{\text{бут}}$ в разбавленных растворах объясняется меньшей вязкостью их по сравнению с концентрированными растворами. Таким образом, скорость диффузии бутиламина, присутствующего в качестве небольшой добавки к двойной смеси триэтиламин — вода, не прекращается в критической области, в отличие от триэтиламина (табл. 2), скорость диффузии которого в этой области резко снижается. В разбавленных же растворах коэффициент диффузии триэтиламина имеет тот же порядок, что и коэффициент диффузии бутиламина. Интересно отметить, что D для триэтиламина в разбавленных

* Методика анализа будет изложена в отдельном сообщении.

растворах — как трехкомпонентных, так и двойных ⁽⁴⁾, имеет близкие значения.

В согласии с теоретическими предпосылками было получено обогащение системы бутиламином. Отношение бутиламина к триэтиламину в диффундирующем потоке составляет около 1 : 6, в то время как в исходном растворе оно составляло 1 : 14.

Таблица 1

Коэффициент диффузии бутиламина ($D_{\text{бут}}$) в тройной смеси при 18°

Концентрация в капилляре, г/см ³		Продолжительность, час.	$D \cdot 10^{-5}$, см ² /сек
начальная	конечная		

Концентрация триэтиламина в стакане 36,3, в капилляре 17,6 вес. %

0,0115	0,0140	45,25	0,17
0,0114	0,0130	45,9	0,14
0,0114	0,0130	45,9	0,14
0,0114	0,0137	69,9	0,19
0,0114	0,0127	69,9	0,06
0,0108	0,0130	95,3	0,12
0,0108	0,0136	71,4	0,25
0,0108	0,0131	71,4	0,17
Среднее . . .			0,16±0,01

Концентрация триэтиламина в стакане 19,3 вес. %, в капилляре 0,0

0,0000	0,0055	65,5	0,50
0,0000	0,0037	65,5	0,23
0,0000	0,00405	69,1	0,41
0,0000	0,00343	69,1	0,29
Среднее . . .			0,35±0,04

Таким образом, впервые проведенное исследование скорости диффузии в критической области трехкомпонентных растворов показало, в согласии с теорией, возможность обогащения раствора третьим компонентом за счет его молекулярной диффузии.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности

Поступило
21 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. Onsager, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., 36, 2689(1932). ² Д. В. Гиббс, Термодинамические работы, М.—Л., 1950. ³ И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, ДАН, 99, 113 (1954). ⁴ И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, ЖФХ, 30, 2315 (1956).

А. Г. ЛЕСНИК

МЕТАСТАБИЛЬНАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — ХРОМ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 XII 1957)

В настоящем сообщении дается количественная оценка энергии междуатомного взаимодействия в сплавах системы железо — хром, полученная с использованием результатов работы (1) и специально для этой цели поставленных опытов по определению положения кривых фазового равновесия альфа-гамма в этой системе.

Согласно работе (1) кривые равновесия альфа- и гамма-фаз описываются уравнениями

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{C_{A\alpha}}{C_{A\gamma}} &= \Delta G_A + \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2} C_{B\alpha}^2 - \frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2} C_{B\gamma}^2; \\ RT \ln \frac{C_{B\alpha}}{C_{B\gamma}} &= \Delta G_B + \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2} C_{A\alpha}^2 - \frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2} C_{A\gamma}^2; \end{aligned} \quad (1)$$

при условии, что атомы по узлам решеток сосуществующих фаз размещены хаотическим образом. Здесь $C_{A\alpha}$, $C_{B\alpha}$, $C_{A\gamma}$, $C_{B\gamma}$ — концентрации атомов А (железа) и В (хрома) в фазах α и γ соответственно; z_α и z_γ — координационные числа решеток α - и γ -фаз; $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{AA}^\alpha + \varepsilon_{BB}^\alpha - 2\varepsilon_{AB}^\alpha$ и $\varepsilon_\gamma = \varepsilon_{AA}^\gamma + \varepsilon_{BB}^\gamma - 2\varepsilon_{AB}^\gamma$ — параметры, характеризующие междуатомное взаимодействие в альфа и гамма-фазах; величина $\Delta G_A^\alpha = G_A^\gamma - G_A^\alpha$ представляет собой разность свободных энергий γ - и α -фаз чистого железа; ΔG_B — параметр теории, зависящий только от температуры.

В упомянутой работе было показано, что уравнения (1) позволяют объяснить наличие минимума на кривых равновесия α - и γ -фаз некоторых систем, в частности, для системы Fe—Cr уравнения (1) были сопоставлены с усредненными экспериментальными результатами различных авторов. При

этом оказалось возможным определить разность $\frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2} - \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2}$, а также параметр ΔG_B , который оказался линейно возрастающей функцией температуры во всей области существования γ -петли. Порознь величины $\frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2}$

и $\gamma \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2}$ не были найдены, потому что для их надежного определения требуются более точные данные о положении γ -петли, чем те, которые имеются в литературе.

В литературе приводятся данные для сплавов технической чистоты и, кроме того, без учета возможного влияния на положение кривых равновесия предшествующей опыту высокотемпературной обработки сплавов. Нами установлено, что предварительный «гомогенизирующий» отжиг сплавов может заметно смещать кривые равновесия, что

связано, по-видимому, с установлением ближнего порядка в фазе, подвергавшейся длительному нагреву.

Для оценки по уравнениям (1) ε_γ и ε_α нами были поставлены заново опыты по определению положения кривых равновесия альфа- и гамма-фаз в системе Fe—Cr *. Исходными материалами служили рафинированный в токе водорода электролитический хром, содержащий 0,003% O₂, 0,0266 N₂, 0,03% Si и электролитическое железо (в виде чешуек), первоначально содержащее 0,02% C, 0,0009% Mn, 0,017% Si, 0,003% P, дегазированное в высоком вакууме при 1400—1500° в течение 13 часов с последующим расплавлением и выдержкой в расплавленном состоянии около 2 часов. После такого режима плавки в железе были обнаружены лишь следы углерода (<0,003%). Температура $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения сплавов определялась по резкому излому на кривых зависимости электросопротивления от температуры. На рис. 1 изображены полученные таким путем кривые начала и конца $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения исследованных сплавов. Следует заметить, что конец превращения фиксировался с некоторым опозданием, что видно из того, что кривые начала и конца превращения в точке минимума не соприкасаются. Поэтому для определения интересующих нас величин мы пользовались лишь данными, относящимися к началу превращения. Заметим также, что наши данные относятся к сплавам, не подвергавшимся длительному высокотемпературному нагреву, т. е. в эксперименте были соблюдены условия, обеспечивающие (2) хаотическое расположение атомов по узлам решетки.

При сопоставлении уравнений (1) с экспериментальными данными мы воспользовались для ΔG_A значениями, заимствованными из работы (3).

Используя условия независимости ΔG_A и ΔG_B от состава, с помощью соотношений (1), находим (графически), что оно выполняется лишь тогда,

когда $\frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2} - \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2} = 2570$ кал/г-ат. Далее, в точке минимума ($C_{B\alpha} = C_{B\gamma}$)

должны выполняться следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\Delta G_A(T_{\min}) &= \left(\frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2} - \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2} \right) C_{\min}^2; \\ \Delta G_B(T_{\min}) &= \left(\frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2} - \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2} \right) (1 - C_{\min})^2.\end{aligned}\quad (2)$$

По нашим данным $T_{\min} = 830^\circ \text{C}$, по данным работы (3) $\Delta G_A(830^\circ \text{C}) = 19$ кал/г-ат.; таким образом, используя (2), находим $C_{\min} = 8,6$ ат. % (или около 8 вес. %), $\Delta G_B(830^\circ \text{C}) = 2147$ кал/г-ат. Проще было бы идти обратным путем: взять из экспериментальной кривой начала превращения значение C_{\min} и по соотношениям (2) определить разность $\frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2} - \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2}$.

Но при этом могла бы получиться большая ошибка в определении $\frac{z_\gamma \varepsilon_\gamma}{2} - \frac{z_\alpha \varepsilon_\alpha}{2}$, так как положение минимума на кривой (рис. 1) нельзя определить достаточно точно. Далее уравнения (1) используются для определения

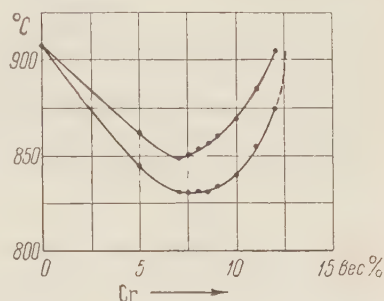


Рис. 1. Кривые начала и конца превращения (при нагреве) в системе Fe—Cr.

* Опыты проводились совместно с Г. В. Харьковой.

$\frac{z_{\gamma}\epsilon_{\gamma}}{2}$ и $\frac{z_{\alpha}\epsilon_{\alpha}}{2}$ порознь. Для этого достаточно воспользоваться данными для какой-нибудь еще одной температуры, например 840°C . По данным Смита ⁽³⁾ $\Delta G_{\alpha}(840^{\circ}\text{C}) = 16$ кал/г-ат.; по нашим данным прямая $T = 840^{\circ}\text{C}$ пересекает кривую начала превращения в двух точках $C'_{\text{В}\alpha} = 10,67$ ат. % и дает $C''_{\text{В}\alpha} = 5,88$ ат. %. Графическое решение уравнений (1) при этих условиях дает

$$\frac{z_{\alpha}\epsilon_{\alpha}}{2} = -3530 \text{ кал/г-ат.}$$

$$\frac{z_{\gamma}\epsilon_{\gamma}}{2} = -960 \text{ кал/г-ат.,} \quad (3)$$

а величина $\Delta G_{\text{В}}(840^{\circ}\text{C})$ оказывается равной 2165 кал/г-ат, т. е. возрастает с ростом температуры, как это было установлено и в работе ⁽¹⁾.

Отрицательный знак ϵ_{α} и ϵ_{γ} указывает на то, что обе фазы принадлежат к числу распадающихся твердых растворов беккеровского типа. В действительности же должен наблюдаться распад лишь α -фазы, так как γ -фаза существует в весьма ограниченной области концентраций. Теоретическая кривая распада твердых растворов γ -фазы, построенная по уравнению, заимствованному из ⁽⁴⁾ с использованием (3) изображена на рис. 2.

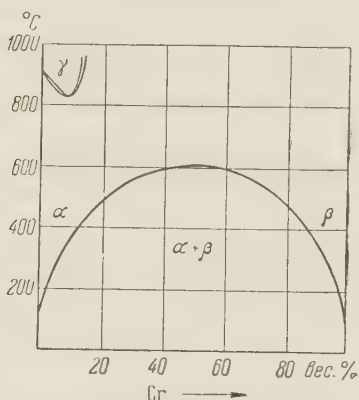


Рис. 2. Метастабильная диаграмма системы Fe — Cr (теоретическая).

Полученные результаты позволяют понять природу так называемой 475° С-хрупкости — явления, давно известного, но наиболее обстоятельно исследованного лишь в недавней работе ⁽⁵⁾, в которой прямыми опытами было доказано, что 475° С-хрупкость связана с распадом исходного твердого раствора (рис. 2).

Приведенная на рис. 2. диаграмма изображает метастабильные, хотя и очень устойчивые, состояния. Действительно, как указывалось выше, условия опыта были таковы, что исключали возможность протекания ближнего упорядочения в сплавах — необходимого этапа на пути образования металлического соединения (σ -фазы) при равновесном распаде.

Отрицательность величины $\epsilon = \epsilon_{\text{AA}} + \epsilon_{\text{BB}} - 2\epsilon_{\text{AB}}$ (положительность энергии смещения $-\frac{1}{2}C_{\text{A}}C_{\text{B}}z\epsilon$) указывает на то, что среднее значение энергии взаимодействия одинаковых атомов по абсолютному значению больше энергии взаимодействия пары разнородных атомов. В равновесном случае, в такого рода твердых растворах должен возникать ближний порядок, при котором разнородные атомы избегают друг друга и каждый атом стремится окружить себя одноименными. Между тем, в равновесном случае хромовый феррит распадается с выделением металлического соединения, поэтому следовало бы ожидать, что в исходном твердом растворе должен существовать ближний порядок, при котором каждый атом стремится окружить себя атомами другого сорта.

Отмеченное противоречие указывает на то, что в системе Fe — Cr невозможно полно описать междуатомное взаимодействие определенной нами величиной ϵ . При ближнем упорядочении сплава должны проявляться еще какие-то дополнительные силы в виде добавочной энергии отрицательного знака, которая с избытком компенсирует положительную энергию смещения сплава в хаотическом состоянии $-\frac{1}{2}C_{\text{A}}C_{\text{B}}z\epsilon_{\alpha}$, и оказывается термодинамически выгодно атомам окружать себя атомами другого сорта.

Согласно работе ⁽²⁾ такого рода возможность обнаруживается в системах, которых, кроме обычно понимаемой металлической связи, существует дополнительная межуатомная связь ионного характера, возникающая в результате перераспределения электронного заряда между разноименными атомами в сплаве.

Институт металлофизики
Академии наук УССР

Поступило
2 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Свечников, А. Г. Лесник, Физика металлов и металловедение, **3**, 87 (1956). ² А. Г. Лесник, Собрн. научных работ. Лаб. металлофизики АН УССР, 1954, стр. 118. ³ М. Коуп, Phase Transformations in Solids, 1951, p. 588. ⁴ Я. С. Уманский и др., Физические основы металловедения, М., 1955, стр. 131. ⁵ R. O. Williams, H. W. Paxton, J. Iron and Steel Inst, **185**, part 3, 358 (1957).

Г. В. РАКОВА и А. А. КОРОТКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА И ДИВИНИЛА БУТИЛЛИТИЕМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 16 XII 1957)

К настоящему времени каталитическая совместная полимеризация катализаторами основного характера изучена еще очень мало. Опубликовано всего лишь несколько работ, в которых приведены количественные данные (¹⁻⁵). Судя по величине констант сополимеризации, мономеры очень сильно различаются по своей реакционной способности. Наибольшей активностью обладают мономеры, в которых двойная связь винильной группы сопряжена с кратной связью нитрильной или карбоксильной групп. Сополимеризация диеновых углеводородов под действием катализаторов основного характера до сих пор не исследовалась. Известно, что в свободнорадикальной (эмульсионной) полимеризации эти углеводороды имеют сравнительно близкие относительные активности (⁶).

Представляло интерес установить, какой относительной реакционной способностью обладают при каталитической щелочной сополимеризации двуэтиленовые углеводороды, изопрен и дивинил, отличающиеся друг от друга лишь наличием метильной группы. Для определения состава сополимеров был применен метод меченых атомов. Для этого был синтезирован изопрен с радиоактивным углеродом C^{14} (из ацетилена- C^{14} , полученного из $BaC^{14}O_3$) по несколько измененному методу А. Е. Фаворского (⁷).

Совместная и раздельная полимеризация изопрена и дивинила проводилась в растворе гексана бутиллитием при 50°, при суммарной концентрации мономеров 2 мол/л и концентрации катализатора 0,0025 мол/л. Бутиллитий синтезировали по известной методике (⁸). Анализ раствора бутиллития проводили обычным методом с двойным титрованием (⁸).

Для полимеризации использовались хорошо очищенные и осушенные мономеры и растворитель. Все операции по дозировке продуктов в реакционные ампулы проводились в токе сухого азота и в вакууме на распределительной гребенке. Реакционная ампула состояла из двух емкостей, разделенных перегородкой и соединенных градуированной трубкой. Одна часть ампулы заполнялась растворителем и мономерами, во вторую вводили катализатор — раствор бутиллития в гексане.

Перегородку ампулы разбивали стеклянным бойником, содержимое ампулы быстро перемешивали. Полимеризацию проводили в водяном термостате при 50°. О скорости полимеризации судили по сокращению объема реакционного раствора.

Реакцию полимеризации прерывали на разных глубинах превращения быстрым охлаждением реакционной ампулы, после чего ампулу вскрывали и добавляли небольшое количество (2 мл) этилового спирта для разложения катализатора. Затем из ампулы отгонялись в вакууме непрореагировавшие мономеры и растворитель и по весу высушенного при 60 — 80° ($p = 2$ мм рт. ст.) полимера определяли глубину превращения.

Составы сополимеров определяли по радиоактивности образцов: за эталон принимался полиизопрен- C^{14} , относительная активность которого выражалась числом эталонных единиц в образце $BaC^{14}O_3$. Пробы поли-

меров набирались в небольшие латунные кюветы (диаметр 2 см, высота 0,5 см), геометрическое положение которых под окошком торцевого счетчика было зафиксировано. Результаты опытов приведены в табл. 1.

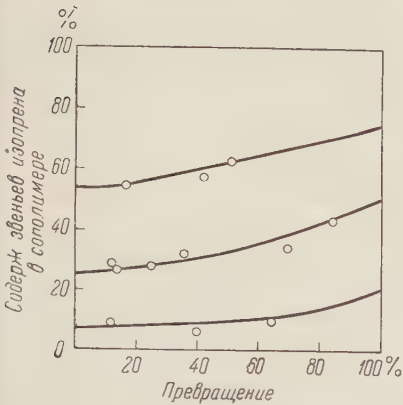


Рис. 1. Расчетные интегральные кривые системы изопрен — дивинил ($\alpha = 0,47$; $\beta = 3,38$)

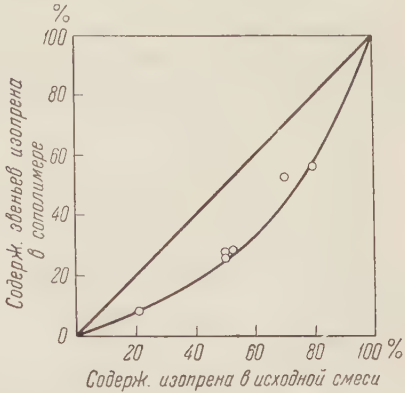


Рис. 2. Кривая сополимеризации системы изопрен — дивинил

Полученные данные позволили рассчитать константы сополимеризации по точному интегральному уравнению Майо — Льюиса ⁽⁹⁾ $\alpha = 0,47 \pm 0,03$ (для изопрена) и $\beta = 3,38 \pm 0,14$ (для дивинила). На рис. 1 и 2 приведены расчетные кривые составов сополимеров и нанесены экспериментальные точки.

Таблица 1

Зависимость составов сополимеров от состава исходной смеси и глубины превращения

Состав исходной смеси в мол. %		Состав сополимера по радиоактивн. в мол. %		Глубина превращения в %	Состав исходной смеси в мол. %		Состав сополимера по радиоактивн. в мол. %		Глубина превращения в %
изо- пре- н	дивинил	изо- пре- н	дивинил		изо- пре- н	дивинил	изо- пре- н	дивинил	
51,1	48,9	43,7	56,3	84,6	20,7	79,3	6,6	93,4	40,2
49,0	51,0	27,0	73,0	14,5	19,8	80,2	9,5	90,5	64,5
48,7	51,3	28,3	71,7	25,2	20,9	79,1	8,0	92,0	11,9
52,2	47,8	28,7	71,3	12,4	78,9	21,1	57,5	42,5	42,3
51,1	48,8	31,9	68,1	35,4	69,7	30,3	54,4	45,6	16,8
49,0	51,0	34,5	65,5	69,5	78,0	22,0	63,0	37,0	50,8

Расчет составов сополимеров при заданных исходных соотношениях мономеров производили графическим путем следующим образом: общеизвестное интегральное уравнение для сополимеризации

$$\beta = \frac{\lg \frac{B_0}{B} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-p \frac{A}{B}}{1-p \frac{A_0}{B_0}}}{\lg \frac{A_0}{A} + \lg \frac{1-p \frac{A}{B}}{1-p \frac{A_0}{B_0}}}, \tag{1}$$

где $p = \frac{1-\alpha}{1-\beta}$, может быть представлено в таком виде:

$$\lg \frac{B_0}{B} = \frac{\alpha\beta - 1}{(\beta - 1)(\alpha - 1)} \lg \frac{\frac{A}{B} - \frac{1}{p}}{\frac{A_0}{B_0} - \frac{1}{p}} - \frac{\beta}{\beta - 1} \lg \frac{\frac{A}{B}}{\frac{A_0}{B_0}}. \tag{2}$$

Если ввести обозначения

$$\frac{A}{A_0} = x; \frac{B}{B_0} = y; \frac{\alpha\beta - 1}{(\beta - 1)(\alpha - 1)} = k_1; \frac{\beta}{\beta - 1} = k_2; \frac{B_0}{A_0} \cdot \frac{1}{p} = k_3; k_4 = k_1 \ln(1 - k_3),$$

где A_0 и B_0 — концентрации мономеров в начальный момент, A и B — концентрации мономеров в момент прекращения полимеризации, то уравнение (2) примет вид:

$$\lg y + k_1 = k_1 \lg \left(\frac{x}{y} - k_3 \right) - k_2 \lg \frac{x}{y} \quad (3)$$

Графическое решение уравнения (3) позволяет определить величину $z = \frac{x}{y}$ для различных значений y , т. е. определить интересующие нас значения A и B .

Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на расчетные кривые, принимая во внимание погрешности, допускаемые в дозировке мономеров при объемном измерении.

На рис. 3 приведены кинетические кривые раздельной полимеризации изопрена и дивинила и совместной полимеризации при соотношении мономеров 1 : 1.

Из приведенных экспериментальных данных следует:

1. При совместной полимеризации более активным мономером является дивинил ($\beta > 1$; $\alpha < 1$).

2. При раздельной полимеризации более активным является изопрен, который полимеризуется со скоростью, примерно в 3 раза большей, чем дивинил.

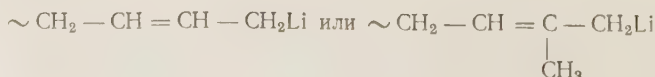
3. При совместной полимеризации скорость реакции в начальной стадии отвечает скорости при раздельной полимеризации дивинила.

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации $C_{\text{мон}} = 2$ мол/л; $C_{\text{кат}} = 0,0025$ мол/л. a — изопрен, b — дивинил, θ — изопрен-дивинил (1:1)

Аналогичное явление наблюдается при сополимеризации стирола с дивинилом под действием бутиллития (⁵). При раздельной полимеризации стирол полимеризуется во много раз быстрее, чем дивинил. При сополимеризации первоначально полимеризуется дивинил со скоростью, отвечающей раздельной полимеризации, и только после его практически полного исчерпания начинает полимеризоваться стирол — также со скоростью, отвечающей его раздельной полимеризации.

Более высокая реакционная способность изопрена по сравнению с дивинилом при раздельной полимеризации, очевидно, обусловлена наличием постоянного дипольного момента у молекул изопрена за счет положительного индукционного влияния метильной группы.

Явление «обращения» активности мономеров при сополимеризации нельзя объяснить, если исходить из представлений о ступенчатом механизме реакции полимеризации (¹⁰). Независимо от концевой звена растущей полимерной цепи:



вероятность присоединения молекулы каждого мономера должна быть обусловлена активностью мономера и его концентрацией в растворе. Таким образом, в нашем случае сополимер должен быть обогащен изопреном.

Для объяснения явления «обращения» активности мономеров течение реакции возможно представить следующим образом. При каталитической полимеризации активным центром является диполь, взаимодействующий с окружающей средой; если скорость реакции мономера с диполем, который может быть и металлоорганическим соединением, относительно невелика, то диполь будет окружен оболочкой поляризованных молекул мономеров. Состав сополимера, а также скорость реакции полимеризации будет определяться концентрацией мономеров в такой оболочке. При сополимеризации изопрена с дивинилом, вследствие относительно большей подвижности электронного облака и меньших пространственных затруднений для молекул дивинила, мономерная оболочка, очевидно, состоит главным образом из молекул дивинила. Поэтому суммарная скорость отвечает скорости раздельной полимеризации дивинила, а состав сополимера обогащен последним. Так как при радикальной полимеризации активный центр не несет заряда и не является диполем, то образование подобной оболочки исключено и порядок присоединения мономерных молекул зависит только от концентрации и относительной активности мономеров и свободных радикалов на концах растущих цепей и поэтому явления обращения не происходит.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
16 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Landler, C. R., **230**, 539 (1950). ² J. Landler, J. Pol. Sci., **8**, 64 (1952). ³ F. C. Foster, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1370 (1950). ⁴ F. C. Foster, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2299 (1952). ⁵ Н. Н. Чеснокова, А. А. Коротков, Тез. докл. на 9 конф. по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, М., 1956, стр. 32. ⁶ R. J. Orr, H. L. Williams, Canad. J. Chem. **30**, 108 (1952). ⁷ А. Е. Фаворский, Тр. сесс. АН СССР по органической химии, Изд. АН СССР, 1939, стр. 38. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Г. В. Ракова, Сборн. докл. Всесоюзной конференции по применению изотопов в науке и промышленности, М., 1957. ⁸ К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия-рубидия и цезия, Изд. АН СССР, 1949, стр. 26, 352. ⁹ F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1594 (1944). ¹⁰ K. Ziegler, K. Bähr, Ber., **61**, 253 (1928); C. C. Медведев, А. Абкин, Trans. Farad. Soc., **32**, 286 (1936).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД и В. П. МАКСИМЧУК

О ПАССИВИРУЮЩИХ СВОЙСТВАХ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 XII 1957)

Пассивное состояние сплавов железа с хромом и никелем (нержавеющих сталей) в присутствии хлор-ионов обычно нарушается и сплавы поэтому подвергаются в растворах хлоридов коррозии. До сих пор было известно, что активирующее действие хлор-ионов может быть полностью исключено

или подавлено введением в электролит пассиваторов ⁽¹⁾.

Нами обнаружено и изучено новое явление, свидетельствующее о том, что аналогичными же свойствами по отношению к хлор-ионам обладают и ионы сульфата.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые стали 1X18H9T в 0,1 N растворе NaCl с различными добавками сульфата. В растворе 0,1 N NaCl наблюдается характерный изгиб на поляризационных кривых, обусловленный нарушением пассивного состояния электрода и переходом его в активное состояние. Потенциалы, соответствующие минимумам кривых, могут поэтому характеризовать устойчивость пассивного состояния.

Из рис. 1 отчетливо видно, что при наличии сульфатов устойчивость пассивного состояния повышается. По мере увеличения концентрации сульфата потенциал активирования сдвигается сильно в область более положительных значений потенциалов. Наконец, активирования совсем не наблюдается, если $C_{\text{NaCl}} : C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \leq 1 : 10$. В подобных электролитах поляризационные кривые для большинства нержавеющих сталей совпадают с аналогичными, полученными в чистом сульфате.

Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стали 1X18H9T. 1 — в растворе 0,1 N NaCl; 2 — 0,1 N NaCl + 0,1 N Na₂SO₄; 3 — 0,1 N NaCl + 0,5 N Na₂SO₄; 4 — 0,1 N NaCl + 1,0 N Na₂SO₄; 4a — 1,0 N Na₂SO₄

При достаточных количествах сульфата нержавеющая сталь ведет себя как пассивный электрод и ее можно заполяризовать до относительно высоких значений потенциалов без того, чтобы она перешла в активное состояние.

Имеется заметная разница в характере растворения электродов; на анодно поляризованных электродах в растворах NaCl + Na₂SO₄ имелось мень-

шее количество питтингов, чем на электродах, поляризованных в растворах NaCl. Если в растворе соблюдалось соотношение $C_{NaCl} : C_{Na_2SO_4} \leq 1 : 10$, то разрушения электродов вовсе не наблюдалось.

Для того чтобы выяснить электрохимическое поведение компонентов, входящих в состав нержавеющей стали, были сняты анодные поляризационные кривые железа, никеля, молибдена, хрома, а также, для сравнения, на чисто хромистой стали X28 (рис. 2).

На железе, имеющем потенциал около $-0,3$ в, обнаруженный нами эффект не наблюдается. Более того, введение в электролит сульфата приводит к сдвигу стационарного потенциала в отрицательную сторону и облегчению процесса анодного растворения железа.

Активирующее действие ионов хлора по отношению к хрому не проявляется; последний пассивируется при анодной поляризации очень легко и в растворах хлоридов и поэтому влияние SO_4^{--} не может быть выявлено. На молибденовый электрод ионы сульфата в присутствии хлоридов не оказывают влияния. По отношению к твердому раствору железо—хром (сталь X28) пассивирующие свойства сульфат-ионов проявляются вполне определенно (ср. кривые 6 и 7 рис. 2). В чистом хлориде эту сталь можно поляризовать лишь до потенциала $+0,6$ в, после чего она переходит в активное состояние. В присутствии же сульфата сталь удается поляризовать до $+1,2$ в. Наблюдаемый эффект аналогичен тому, который был получен на хромоникелевой стали 1X18H9T.

Сульфат-ион препятствует также активации никеля хлор-ионами. Однако при соотношении $C_{NaCl} : C_{Na_2SO_4} = 1 : 10$ никель находится еще на границе активно-пассивного состояния; потенциал никеля при анодной поляризации в этом растворе очень неустойчив и колеблется в широких пределах, ограниченных кривыми 5 и 8 (рис. 2). Лишь при $C_{NaCl} : C_{Na_2SO_4} \leq 1 : 100$ пассивное состояние никеля становится устойчивым и последний поляризуется без колебаний потенциала до относительно высоких значений потенциалов.

Таким образом, следует заключить, что пассивирующее действие ионов SO_4^{--} на нержавеющие стали в значительной степени обусловлено наличием в их составе хрома и, в меньшей степени, никеля. Пассивирующие свойства сульфат-ионов можно изучать и наглядно демонстрировать методом снятия кривых потенциал — время при анодной поляризации стали постоянной плотностью тока.

Полученные нами диаграммы (рис. 3, 4) записаны на автоматическом электронном потенциометре с усилителем постоянного тока. В растворе одного хлорида поверхность стали находится в активно-пассивном состоянии и ее потенциал, как видно из диаграмм (рис. 3А), претерпевает значительные изменения. Частотой колебания потенциала и пределами его изменения,

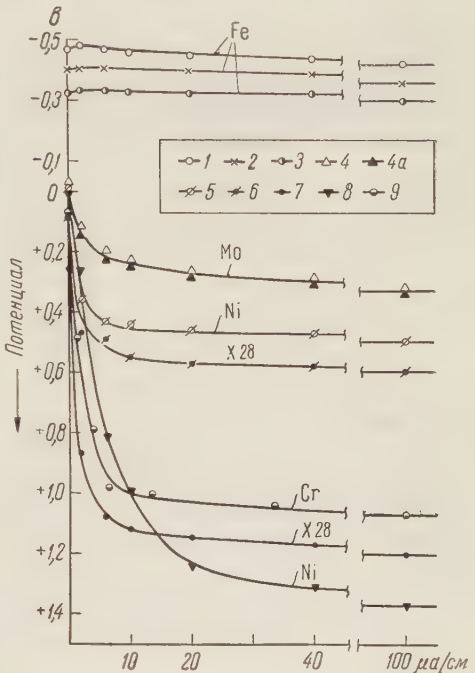


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые. 1 — Fe в 0,1 N NaCl + 1,0 N Na₂SO₄; 2 — Fe в 0,1 N Na₂SO₄; 3 — Fe в 0,1 N NaCl; 4 — Mo в 0,1 N NaCl; 4a — 0,1 N NaCl + 1,0 N Na₂SO₄; 5 — Ni в 0,01 N NaCl; 6 — X28 в 0,1 N NaCl; 7 — X28 в 0,1 N NaCl + 1,0 N Na₂SO₄; 8 — Ni в 0,01 N NaCl + 1,0 N Na₂SO₄; 9 — Cr в 0,1 N NaCl

определяемыми непосредственно на диаграмме, снятой с большой подачей (см. правую часть диаграммы), можно количественно охарактеризовать степень устойчивости пассивного состояния. Из диаграммы отчетливо видно, что с введением в электролит сульфата частота колебания потенциала

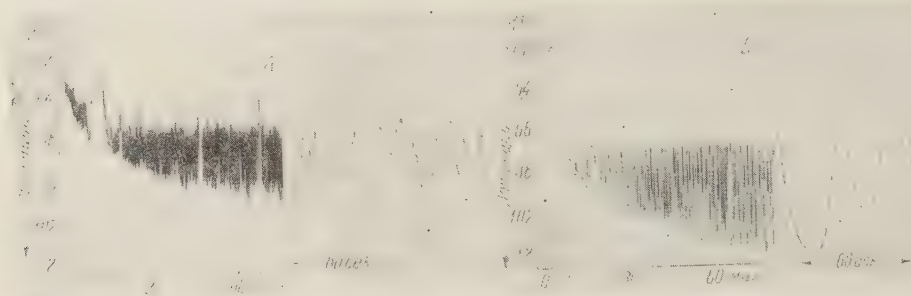


Рис. 3. Диаграммы потенциал — время при плотности тока $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ для стали 1X18H9T. А — в растворе $0,1 \text{ N NaCl}$. Б — в растворе $0,1 \text{ N NaCl} + 0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$. В начале измерения скорость подачи ленты 120 мм/час , в конце 4800 мм/час

резко уменьшается. Через 1,5 часа при анодном токе в $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ потенциал стали претерпевает в среднем в растворе $0,1 \text{ N NaCl}$ 12 колебаний в минуту в пределах от $+0,55$ до $+0,95$ в, в растворе же $0,1 \text{ N NaCl} + 0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ — 2—3 колебания в минуту в пределах от $+0,65$ до $+1,25$ в, а при десятикратном содержании сульфата по сравнению с хлоридом частота колебаний оказывается равной нулю: сталь подвергается анодной поляризации без колебаний потенциала (рис. 4).

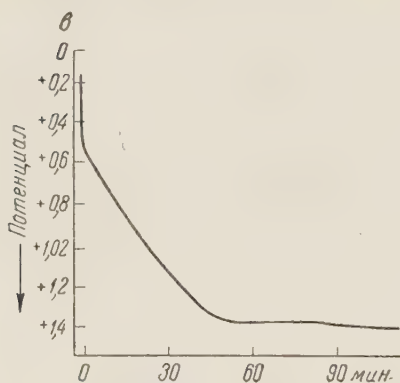


Рис. 4. Диаграмма потенциал — время при плотности тока $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ для стали 1X18H9T в растворе $0,1 \text{ N NaCl} + 1,0 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$. Скорость подачи ленты 120 мм/час

Согласно пленочной теории пассивности активирующее действие хлор-ионов объясняется тем, что последние, обладая, благодаря малому радиусу иона, способностью легко проникать через защитные пленки, разрушают их. Функции же пассиваторов сводятся к тому, что они залечивают возникшие в результате действия хлор-ионов дефектные участки в пленке. Подобного действия со стороны сульфат-ионов никак нельзя ожидать, поскольку они не обладают окислительными свойствами и не образуют нерастворимых соединений с компонентами, входящими в состав нержавеющей сталей.

Обнаруженному эффекту удастся дать удовлетворительное объяснение при допущении, что процессы, протекающие на поверхности электрода в присутствии ионов хлора и сульфата, носят адсорбционный характер. Устойчивость пассивного состояния по этому механизму должна определяться адсорбцией анионов из раствора.

Имеется достаточно оснований утверждать, что пассивирующие свойства сульфат-ионов обусловлены преимущественной их адсорбцией поверхностью металла и вытеснением с нее ионов хлора.

В результате обменной адсорбции ионы хлора вовсе вытесняются с поверхности или их концентрация становится настолько незначительной, что они не способны активировать металл.

Процесс адсорбции ионов из электролитов был подробно изучен А. Н. Фрумкиным и его учениками (3). В этих работах была изучена зави-

симость адсорбции от заряда поверхности и доказано, что при определенных потенциалах наблюдается сильная адсорбция анионов, в том числе и на окисленной поверхности. Применительно к иону SO_4'' это было в последнее время методом меченых атомов доказано Н. А. Балашовой⁽³⁾.

Адсорбцию ионов при наличии в электролите SO_4'' и Cl' изучали Акерман и Пауэрс на хrome⁽⁴⁾. Было показано, что ионы Cl' и SO_4'' участвуют в обменной адсорбции с ионами CrO_4'' , вытесняя последние с поверхности хрома. Весьма важно подчеркнуть, что ионы SO_4'' оказались при этом значительно более активными, чем ионы Cl' : ионы SO_4'' вызывают равный эффект вытеснения CrO_4'' при концентрации примерно в 500 раз меньшей концентрации Cl' . Отсюда можно заключить, что ионы SO_4'' легче адсорбируются поверхностью металла, чем ионы Cl' и, следовательно, могут вытеснять последние.

Полученные нами результаты свидетельствуют в пользу адсорбционного механизма действия хлор-ионов, развиваемого Б. Н. Кабановым с сотрудниками⁽⁵⁾, согласно которой активирование металлов этими анионами объясняется адсорбцией и вытеснением с поверхности кислорода, обуславливающего пассивность.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1957

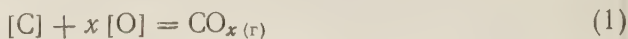
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, 1945, стр. 162. И. Е. Еванс, J. Chem. Soc. (1932), 2476. ² А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных реакций, 1952., стр. 33; А. Шлыгин, А. Фрумкин, В. Медведовский, Acta Physicochim. URSS, 4, 911 (1936). ³ Н. А. Балашова, ДАН, 103, № 4, 639 (1955) ⁴ N. Haskerман, R. A. Powers, J. Phys. Chem., 57, 139 (1953). ⁵ Л. В. Ваянкова, Б. Н. Кабанов, ДАН, 59, 917 (1948); ЖФХ, 28, 1025 (1954).

Член-корреспондент АН СССР А. М. САМАРИН и Р. А. КАРАСЕВ

О РАСКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДА В ВАКУУМЕ

Взаимодействие углерода с кислородом в жидком железе, описываемое формулами



$$k = \frac{P_{CO_x}}{[a_C] [a_O]^x}, \quad (1a)$$

является основной реакцией сталеварения.

Коэффициент x в уравнении (1) определяет соотношение между CO и CO_2 в продуктах реакции. При изменении состава продуктов реакции от чистой окиси углерода до чистого угольного ангидрида значение x увеличивается от 1 до 2 (1).

При определении константы равновесия реакции было установлено, что раскислительная способность углерода, определяемая значением про-

изведения $[\% C] \cdot [\% O]$, зависит от давления и при давлении, равном 1 атм., может быть представлена кривой I на рис. 1 (2).

Поскольку в реакции (1) изменение числа молей газообразных веществ равно единице, константа равновесия является однозначной функцией температуры. Следовательно, раскислительная способность углерода обратно пропорциональна давлению газовой фазы, т. е. понижение давления с 1 атм. до 0,1 или 0,01 атм. должно сопровождаться ростом раскислительной способности углерода в 10 и 100 раз соответственно (кривые II и III на рис. 1). На

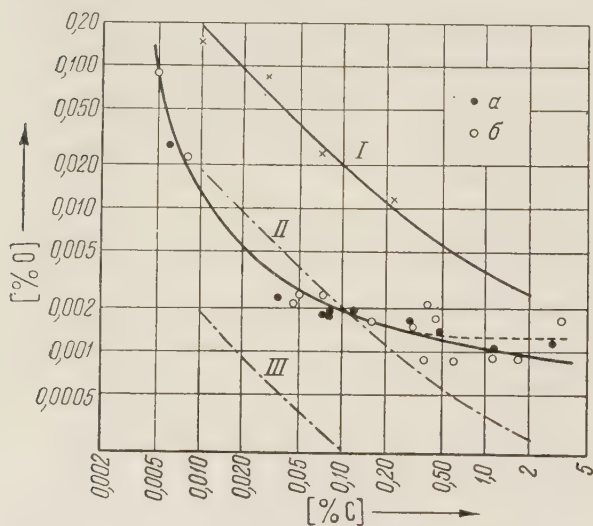


Рис. 1. I — давление 1 атм., II — 0,1 атм., III — 0,01 атм. а — разрежение $(1-5) \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.; б — разрежение $(5-7) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

основании такого механизма взаимодействия было высказано предположение, что при современных возможностях вакуумной техники раскислительная способность углерода может быть повышена до значений, превышающих раскислительную способность таких сильных раскислителей, как алюминий и цирконий (3-6).

Опыт вакуумной плавки железо-углеродистых сплавов противоречит этим высказываниям, так как при давлении газовой фазы ниже 1 мм рт. ст. раскислительная способность углерода становится практически не зависящей от давления.

Для установления зависимости раскислительной способности углерода

от давления была проведена серия опытных плавов, в которых жидкое железо с различными концентрациями углерода выдерживалось при заданной температуре в высоком вакууме до установления равновесия между растворенными в жидком железе углеродом и кислородом.

В основу принятой методики эксперимента было положено предположение, что при достижении равновесия со стороны окисления состав газовой фазы над жидким металлом не оказывает заметного влияния на состояние равновесия. Это предположение было проверено на плавках, проведенных в атмосфере аргона при давлении 1 атм. Результаты этих плавочных плавов показаны на рис. 1. Как видно из сопоставления с кривой I, отвечающей равновесию с газовой фазой, состоящей из CO и CO₂, результаты, полученные со стороны окисления в атмосфере аргона, подтверждают правильность высказанного выше предположения.

Экспериментальные плавки под давлением $(5-7) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. были проведены в печи сопротивления, оборудованной откачным постом ВА-0,5-1. Нагревательным элементом служила молибденовая спираль, укрепленная в специальной керамике из окиси бериллия. Плавки под давлением $(1-5) \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. проведены в высокочастотной печи, работавшей от генератора мощностью 15 квт. В обоих случаях температуру измеряли Pt—PtRh-термопарой. Точность измерения температуры в печи сопротивления составляла $\pm 5^\circ$, в высокочастотной $\pm 15^\circ$.

В исследовании были опробованы тигли из MgO, Al₂O₃, ThO₂, ZrO₂ и BeO. Спектральным анализом металла было установлено наличие взаимодействия между жидким металлом и материалом тигля, и, таким образом, оказывалось невозможным определение истинной раскислительной способности углерода в жидком железе. Но при исследовании взаимодействия между жидким железом и корундизовым тиглем было замечено, что если используется один и тот же тигель, то содержание алюминия в металле последующих плавов резко снижается. После проведения 3—4 плавов в одном и том же тигле материал тигля становится практически инертным по отношению к жидкому железу, содержащему до 0,8—1,0% С.

Учитывая это обстоятельство, все плавки, результаты которых приведены в табл. 1, проведены в корундизовых тиглях, прошедших подобную обработку. В плавках №№ 15, 17, 19, 114, 115, 118, 119, 212, 214, 218 и 219 было проверено наличие алюминия; в результате спектрального анализа небольшие количества алюминия были обнаружены только в плавках №№ 114, 115, 118 и 218.

Как следует из результатов, приведенных в табл. 1, экспериментально найденная раскислительная способность углерода при 1590° оказывается значительно ниже раскислительной способности, вычисляемой из значения константы равновесия реакции. Более того, положение экспериментальных точек на рис. 1 показывает, что результаты, полученные при давлениях 10^{-2} и 10^{-6} мм рт. ст., удовлетворительно укладываются на одну и ту же кривую. Другими словами, изменение давления газовой фазы в 10^4 раз в этом диапазоне не оказывает влияния на раскислительную способность углерода в жидком железе. Важно отметить и другой факт, а именно: влияние вакуума на повышение раскислительной способности углерода при различных концентрациях последнего в жидком железе неодинаково.

Полученные результаты вполне закономерны для реакции, протекающей в жидком металлическом растворе с образованием новой газообразной фазы. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями раскислительной способности углерода в вакууме вызваны лишь неправильным толкованием значения P_{COx} в уравнении (1а). В процессе взаимодействия углерода с кислородом в объеме жидкого металла значение P_{CO} определяется тремя величинами: барометрическим давлением над металлом; давлением, создаваемым столбом жидкого металла на заданной глубине ванны, и давлением, вызываемым силами поверхностного натя-

жения на поверхности газового пузыря, радиус которого равен r :

$$P_{CO_x} = P_0 + \gamma h + \frac{2\sigma}{r}. \quad (2)$$

Здесь P_0 — барометрическое давление над металлом; γ — плотность жидкого металла; h — глубина металлической ванны на уровне зарождения газового пузыря; σ — поверхностное натяжение жидкого металла; r — радиус зародыша газового пузыря.

Таблица 1

Влияние давления на равновесие между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе (1590°)

№№ плавов	Давление, мм рт. ст.	Продолжительность выдержки, мин.	[%C]	[%O]		
				I	II	средн.
11 Ar	760 Ar	20	0,24	0,0113	0,0107	0,0110
12 Ar	760 Ar	30	0,03	0,0800	0,0780	0,079
13 Ar	760 Ar	40	0,07	0,0236	0,0252	0,0244
14 Ar	760 Ar	60	0,01	0,1272	0,1278	0,1275
15	(5—7)·10 ⁻⁶	60	0,31	0,0012	0,0017	0,0015
16	(5—7)·10 ⁻⁶	60	0,005	0,0860	0,0910	0,0880
28	(1—5)·10 ⁻²	60	0,07	0,0017	0,0019	0,0018
29	(1—5)·10 ⁻²	60	0,08	0,0018	0,0018	0,0018
210	(1—5)·10 ⁻²	20	0,006	0,0294	0,0286	0,0290
211	(1—5)·10 ⁻²	60	0,035	0,0021	0,0025	0,0023
212	(1—5)·10 ⁻²	60	0,30	0,0015	0,0017	0,0016
213	(1—5)·10 ⁻²	60	0,08	0,00017	0,0017	0,0017
214	(1—5)·10 ⁻²	60	0,12	0,0019	0,0020	0,0019
215	(1—5)·10 ⁻²	90	0,49	0,0014	0,0013	0,0014
218	(1—5)·10 ⁻²	60	2,95	0,0011	0,0011	0,0011
219	(1—5)·10 ⁻²	60	1,15	0,0010	0,0010	0,0010
17	(5—7)·10 ⁻⁶	60	0,008	0,0230	0,0230	0,0230
18	(5—7)·10 ⁻⁶	90	0,045	0,0020	0,0022	0,0021
19	(5—7)·10 ⁻⁶	90	0,45	0,0015	0,0018	0,0016
110	(5—7)·10 ⁻⁶	60	0,61	0,0008	0,0009	0,0008
111	(5—7)·10 ⁻⁶	60	0,37	0,0009	0,0009	0,0009
112	(5—7)·10 ⁻⁶	90	0,05	0,0024	0,0025	0,0024
113	(5—7)·10 ⁻⁶	60	0,072	0,0020	0,0028	0,0024
114	(5—7)·10 ⁻⁶	60	1,13	0,0009	0,0009	0,0009
115	(5—7)·10 ⁻⁶	60	3,43	0,0016	0,0016	0,0016
116	(5—7)·10 ⁻⁶	60	0,165	0,0014	0,0018	0,0016
118	(5—7)·10 ⁻⁶	60	1,75	0,0008	0,0010	0,0009
119	(5—7)·10 ⁻⁶	60	0,40	0,0019	0,0022	0,0020

Из уравнения (2) следует, что когда P_0 и h стремятся к нулю, P_{CO_x} становится равным $2\sigma/r$, т. е. раскислительная способность углерода в вакууме определяется величиной поверхностного натяжения жидкого металла и размером образующегося в жидком металле газового зародыша.

Из уравнения (2) следует также, что влияние вакуума на раскислительную способность углерода определяется соотношением между значениями величин P_0 и $\gamma h + 2\sigma/r$. Когда $\gamma h + 2\sigma/r \gg P_0$, дальнейшее понижение барометрического давления над металлом не может изменить значения P_{CO_x} и поэтому не может оказать влияния на дальнейшее повышение раскислительной способности углерода в жидком металле. Для практики раскисления стали углеродом в вакууме представляет интерес определить максимальное разрежение в печи, при котором дальнейшее повышение вакуума с точки зрения полноты раскисления уже нерационально.

Как следует из данных, представленных на рис. 1, в интервале исследованных концентраций углерода минимальное значение [%C]·[%O] лежит в районе 0,1 атм. Исходя из этого значения P_{CO_x} , можно сделать вывод, что для полного раскисления жидкого железа растворенным в нем углеродом необходимое давление в печи должно составлять 1—2 мм рт. ст., которое исчезающе мало по сравнению с 0,1 атм.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
4 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Самарин, Р. А. Карасев, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1130 (1953).
² S. Marshall, J. Chipman, Trans. ASM, 30, 695 (1942). ³ L. Colombier, Rev. Metallurg., 44, № 11—12, 374 (1947). ⁴ А. М. Самарин, Л. М. Новик, Н. И. Гончаренко, А. Ф. Трегубенко, Сталь, № 8, 700 (1956). ⁵ F. Henders, H. Knüppel, K. Brotmann, Stahl u. Eisen, 26, 1721 (1956). ⁶ K. Bundgardt, H. Sychrovsky, Stahl u. Eisen, 16, 1040 (1956).

Л. А. ЗУЕВ и П. Ф. ГОЛУБЕВА

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АЗОТНОГО ПИТАНИЯ ПРОРОСТКОВ ОЗИМОЙ РЖИ НА ПОГЛОЩЕНИЕ ИМИ ФОСФОРА И НА ОБМЕН ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 20 XII 1957)

При изучении поглощения фосфора проростками различных растений было найдено, что более интенсивно поглощают фосфор из питательного раствора и больше накапливают его на единицу массы сухого вещества проростки тех растений, семена которых имеют более высокое относительное содержание азота (¹).

В целях дальнейшего изучения взаимосвязи между азотным и фосфатным питанием растений в начальный период их развития мы произвели исследование влияния азота внешней среды, т. е. азота, даваемого в питательный раствор вместе с фосфором, на поглощение проростками последнего и на обмен фосфорных соединений. Для индикаторных целей применялся радиоактивный изотоп фосфора (P^{32}), что позволило получить меченый фосфор в питательном растворе и проследить как за поглощением фосфора из питательного раствора, так и за распределением его по различным формам фосфорных соединений в растениях.

Ниже приводятся данные, полученные в опыте с проростками озимой ржи, которые выращивались на несколько измененной питательной смеси Прянишникова в условиях естественного освещения в сентябре 1954 г. Радиоактивный изотоп фосфора вносился в питательную смесь в количестве $\sim 1 \mu \text{CuP}^{32}$ на 1 мг P_2O_5 . В течение 11 суток проращивания производилась неоднократная смена растворов для поддержания постоянства $pH \sim 6$. Для всех вариантов использовался раствор одного и того же состава.

В побегах полученных проростков производилось фракционированное определение фосфора. Определялось его суммарное содержание (химическим методом) и содержание фосфора меченого, т. е. поглощенного из питательного раствора (физическим методом — по активности). Для фракционирования использованы методики Соколова (²) и Курсанова (³). Активность неорганических фосфатов определялась в экстракте изобутилового спирта, в который переходит фосфатмолибденовый комплекс из водного раствора (⁴). В приведенных ниже данных каждая цифра представляет среднее по двум параллельным сосудам. Схема опыта приведена в таблицах.

Различные условия питания весьма существенно отразились на развитии проростков и содержании в них фосфора (табл. 1). В сосудах «азотных» вариантов проростки развивались лучше и поглощали больше фосфора из питательного раствора. Кроме того, побеги проростков по этим вариантам содержали также больше фосфора, поступившего из запасов эндосперма.

Из данных табл. 1 видно, что на фосфор, поступивший из эндосперма, приходится (в расчете на 100 проростков) 14,3 мг P_2O_5 по безазотному варианту, 17,0 мг по варианту с 0,5 дозы N и 18,6 мг P_2O_5 по варианту с 1 дозой N. Это различие может быть следствием или различного рас-

пределения фосфора между корнями и побегами или разной степени использования запасного фосфора при наличии или отсутствии азота в питательной среде. Повышение интенсивности использования эргастических веществ семени в присутствии азота отмечают И. В. Мосолов и В. А. Александровская ⁽⁵⁾, А. Ф. Калинин и В. А. Александровская ⁽⁶⁾.

Таблица 1

Сухая масса побегов 11-суточных проростков озимой ржи и содержание в ней фосфора

Варианты опыта	Масса сух. вещ. на 100 побегов, г	Содержание P_2O_5 в мг			
		на 1 г сух. вещ.		на 100 проростков	
		суммарное	меченого (из раствора)	суммарное	меченого (из раствора)
Без N	1,36	16,03	5,63	21,9	7,6
0,5 дозы N	1,62	20,56	10,05	33,3	16,3
1,0 дозы N	1,76	20,73	10,20	36,5	17,9

Фракционированное определение суммарного содержания фосфора и содержания поглощенного из раствора (меченого) фосфора (табл. 2) позволяет обнаружить до некоторой степени причины более интенсивного поглощения фосфора в присутствии азота, чем в отсутствие или при меньшем содержании его в питательной среде.

Таблица 2

Содержание фосфора в побегах 11-суточных проростков озимой ржи

Варианты опыта	Содержание P_2O_5 в мг на 1 г сух. вещ. во фракциях								P_2O_5 неорг. фос- фатов в % от общей P_2O_5	
	нуклеопро- теидов		фосфатидов		кислотно-рас- твор. орг. соедин.		неорг. фос- фатов			
	сум- мар- ное	мече- ного	сум- мар- ное	мече- ного	сум- мар- ное	мече- ного	сум- мар- ное	мече- ного	суммар- ное	мече- ного
Без N	2,06	0,55	2,0	0,65	2,23	0,60	9,63	3,83	60,0	68,0
0,5 дозы N	3,72	1,75	3,02	1,54	2,59	1,22	10,70	5,55	52,0	55,2
1,0 дозы N	4,35	2,23	3,05	1,59	2,26	1,26	10,24	5,10	49,3	50,0

Как видно из табл. 2 повышение содержания фосфора по «азотным» вариантам происходит преимущественно за счет повышения содержания фосфора фосфорорганических соединений. Содержание фосфора неорганических фосфатов в побегах изменяется по вариантам в значительно меньшей степени. Что же касается его доли от общего содержания, то она тем меньше, чем больше дается азота в питательную среду. От внесения азота в питательный раствор наиболее значительно возрастает содержание фосфора в азотистых фракциях фосфорорганических соединений, и прежде всего во фракции нуклеопротеидов.

Полученные результаты показывают, что путем изменения условий азотно-фосфатного питания растений можно существенно воздействовать на содержание в них нуклеопротеидов — веществ, играющих важную роль в процессе дифференциации меристематических тканей; иными словами, намечаются пути эффективного воздействия посредством удобрений на формообразовательные процессы в растениях.

Приведенные данные позволяют отметить, что поглощенный фосфор в побегах 11-суточных проростков обнаруживается в каждой определявшейся фракции в доле, близкой к доле всего поглощенного фосфора от суммарного содержания его в побегах проростков данного варианта (табл. 3).

При этом доли поглощенного из раствора (меченого) фосфора по «безазотному» варианту значительно ниже, чем по «азотным» вариантам; особенно

пониженные доли его отмечаются во фракциях нуклеопротеидов и кислотно-растворимых органических соединений. По «азотным» вариантам доли меченого фосфора близки между собой по всем фракциям и мало отклоняются от доли общего меченого фосфора в общем суммарном содержании. Такое

Таблица 3

Доля поглощенного фосфора в суммарном содержании (в процентах)

Варианты опыта	В общем со- держан. фосфора	По фракциям			
		нуклеопротеидов	фосфатидов	кислотно-раств. орг. соедин.	неорганич. фосфатов
Без N	35,1	26,7	32,4	26,9	39,7
0,5 дозы N	48,6	47,1	51,0	47,1	51,8
0,1 дозы N	49,7	49,6	51,9	47,4	49,9

распределение фосфора, поглощенного проростками из раствора, указывает: во-первых, на высокую скорость обмена фосфора всеми его соединениями и, во-вторых, на отсутствие формы, в которой фосфор передвигался бы преимущественно по проростку, т. е. которая была бы больше обогащена меченым фосфором, чем другие.

Таким образом, в результате проведенного нами исследования, можно прийти к выводу, что присутствие азота в питательном растворе повышает интенсивность поглощения фосфора за счет более интенсивного синтеза органических соединений фосфора и обогащения ими растений. Это относится особенно к фракции нуклеопротеидов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹Л. А. Зуев, П. Ф. Голубева, Вестн. МГУ, № 10 (1954). ²А. В. Соколов, Химизац. соц. земледел., № 10 (1940). ³А. Л. Курсанов, Биохимия, 3, 467 (1938). ⁴Л. А. Зуев, П. Ф. Голубева, Вестн. МГУ, № 10 (1955). ⁵И. В. Мосолов, В. А. Александровская, Земледелие, № 1 (1954). ⁶А. Ф. Калинин, В. А. Александровская, Физиол. раст., 3, 263 (1956).

П. М. АСЛАНЯН

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ ЗОНЫ
VARIAMUSSIUM FALLAX KOROBKOW В АРМЕНИИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 26 XI 1957)

Зона *Variamussium fallax* Korob. установлена И. А. Коробковым в 1933 г. на Северном Кавказе для фаунистически охарактеризованных пород, залегающих в верхней части фораминиферовых слоев непосредственно под хадумским горизонтом майкопской свиты. Свое название эта зона берет от преобладающего в ассоциации характерного для нее вида *Variamussium fallax* Korob., ранее известного под наименованием *Pecten bronni* Mayer. И. А. Коробковым выяснено, что название *Pecten bronni* является помен *nudum* и помен *dubium*, почему, согласно Международным номенклатурным правилам, и подлежит замене. На территории СССР *Pecten bronni* различными геологами указывался из разновозрастных слоев от верхнего мела до миоцена включительно, что создавало трудности в возрастных определениях и в корреляции горизонтов. Как было установлено И. А. Коробковым, в разновозрастных горизонтах присутствуют различные по морфологии виды, из которых *Variamussium fallax* Korob. характеризует лишь породы самой верхней части фораминиферовых слоев. На основании анализа стратиграфического распространения видов моллюсков и фораминифер теперь точно установлено, что на Северном Кавказе и в ряде мест Закавказья зона *V. fallax* Korob. не выходит за пределы верхней части верхнего эоцена.

В 1940 г. А. А. Габриелян впервые отметил наличие зоны *V. fallax* Korob. в палеогеновых отложениях Армении. Первоначально эта зона указывалась в Приереванском районе, а затем в 1945—1947 гг. А. А. Габриеляном обнаружена и в бассейне р. Шаган. В дальнейшем число мест в Армении, в которых обнаружены выходы пород, охарактеризованных типичной для зоны *V. fallax* Korob. фауной, стало из года в год увеличиваться, в связи с чем возросло и количество материала для суждения о возрасте этой зоны.

Летом 1956 г. автором этой статьи производились полевые наблюдения и сбор фауны в верхнеэоценовых и олигоценовых отложениях Армении. В результате полевых работ обнаружены следующие новые выходы пород зоны *V. fallax* Korob.: 1) район сел. Чимкент (бассейн р. Веди), в 800 м восточнее Чимкента; 2) район сел. Биралу; 3) район сел. Ринд в 600—700 м на юго-восток от него и 4) район развалин сел. Намазлу (Зап. Даралагез).

В Приереванском районе зона *V. fallax* обнажается в ядре Шорагбюрской антиклинали и имеет довольно большую мощность — до 300 м. Это большей частью темно-серые и желтовато-серые глины, реже рыхлые песчаники, охарактеризованные многочисленными раковинами моллюсков.

Как видно, зона *Variamussium fallax* Korob. широко распространена в Армении, прослеживаясь от Приереванского района до Даралагеза, т. е. примерно на протяжении 90—100 км.

Мощность пород зоны V. fallax Korob. в различных районах различна. В приереванском районе, по указанию А. А. Габриеляна, она достигает 300 м, а в других районах колеблется от нескольких метров до 70—80 м.

Касаясь положения зоны V. fallax Korob. в разрезе палеогеновых отложений Армении, следует отметить, что она занимает промежуточное место между фаунистически охарактеризованными известняками точно установленного верхнего эоцена и породами горизонта с *Pecten arcuatus* Bronn, возраст которого одними исследователями определяется как верхнеэоценовый, а другими — как нижнеолигоценовый.

Если для Северного Кавказа и ряда мест Закавказья верхнеэоценовый возраст зоны V. fallax Korob. считается точно установленным, то для Армении вопрос о возрасте этой зоны до сих пор остается спорным. А. А. Габриелян определяет его как нижнеолигоценовый. Эта точка зрения, однако, разделяется не всеми. Так, А. Т. Асланян, в результате длительных и обширных картировочных работ в Приереванском районе, отнес зону V. fallax к верхнему эоцену. В 1949 г. А. А. Габриелян

Таблица 1

№№ п/п	Наименование вида	Европа		Кавказ		Тироль Герингские слои	Венгрия	
		верх. эоцен	нижн. олигоц.	зона Spond. buchi	зона V. fal- lax		офенский мергель	кишцельск. глины
1	<i>Nucula korobkowi</i> Aslanow				+			
2	<i>Nuculana perovalis</i> Koenen	+	+		+		+	+
3	» <i>lezginica</i> Korob.				+			
4	<i>Arca appendiculata</i> Sow.	+		+				
5	<i>Bathyarca rubaschaica</i> Korob.				+			
6	<i>Thyasira rollei</i> Mayer				+	+		+
7	» <i>vara</i> Korob.				+			+
8	» <i>ignota</i> Korob.				+			+
9	<i>Pecten arcuatus</i> Bronn	+	+		+	+		
10	<i>Variamussium fallax</i> Korob.			+	+	+	+	+
11	<i>Amussium</i> (<i>Ocultamussium</i>) <i>semiradiatum</i> May.	+			+	+	+	+
12	<i>Pseudamussium corneum</i> Sow.	+	+	+	+	+	+	+
13	<i>Palliolium mayeri</i> Hofm.				+			+
14	<i>Pinna hungarica</i> Mayer				+	+	+	+
15	<i>Gryphaea brongniarti</i> Bronn var. <i>queteleti</i> Nyst	+	+	+	+	+		
16	<i>Ostrea plicata</i> Sol.	+	+					
17	<i>Divaricella rigaulti</i> Desh.	+						
18	<i>Corbula ficus</i> Brander	+						
19	» (<i>Bicorbula</i>) <i>gallacula</i> Desh.	+						
20	<i>Tellina budensis</i> Hofm.				+	+		+
21	<i>Crassatella woodi</i> Koenen	+	+					
22	<i>Pteria wemmelensis</i> Vinc.	+		+				
23	<i>Cerithium vivarii</i> Opp.	+	+					
24	» <i>dregeri</i> Bouss.	+			+	+		+
25	<i>Turritella imbricataria</i> Lamk.	+						
26	<i>Psephaea caucasica</i> Korob.	+						
27	<i>Elenchus sulcatus</i> Lamk.	+						
28	<i>Terebellum</i> (<i>Seraphs</i>) <i>sopitum</i> Sol.	+						
29	<i>Scaphander brongniarti</i> Desh.	+						+
30	<i>Dentalium haerigense</i> Dreger	+		+		+		+

опубликовал статью по поводу возраста зоны *V. fallax* Korob. в Армении. В этой статье приводятся три довода в пользу нижнеолигоценового возраста рассматриваемой зоны. Сохранившиеся в олигоценовое время в Армении тропические условия, при похолодании на Северном Кавказе и в других районах, обусловили миграцию комплекса характерных видов зоны и существование его в Армении в нижнем олигоцене.

Рассмотрим насколько убедительны эти доводы.

1. По А. А. Gabrielyan *V. fallax* Korob. не встречается в слоях, содержащих следующий комплекс видов: *Nummulites fabiani* Prev., *N. subfabiani* Prev., *N. incrassatus* Harpe, *N. contortus* Desh., *Spondylus buchi* Phill., *Pseudamussium corneum* Sow., *Lucina prominens* Opp., *Crassatella trigonata* Desh., *Pitar incrassata* Sow., *Terebellum sopitum* Sol., *Rostellaria goniophora* Bell., *Cassidea ambigua* Sol., *C. orbigny* Bell. и др. Как показали полевые наблюдения, породы с указанным комплексом залегают ниже пород, содержащих характерную для зоны *V. fallax* фауну моллюсков и фораминифер.

2. А. А. Gabrielyan приводит следующий список видов, сопутствующих *V. fallax* Korob. и указывающих, как он полагает, на нижнеолигоценовый возраст зоны: *Nummulites intermedius* Arch., *N. fichteli* Mich., *N. vascus* Yoly er Leym., *N. boucheri* Harpe, *Pecten arcuatus* Br., *Cyrenasemistriata* Desh., *C. sirena* Brongn., *Pitar villanovae* Desh., *P. armenica* Gabr., *Pectunculus obovatus* Lamk., *Cerithium plicatum* Brug., *C. margaritaceum* Brocc., *C. dentatum* Defr., *Natica crassatina* Lamk.

Послойные сборы фауны показали, что приведенный список включает представителей трех стратиграфических горизонтов: зоны *V. fallax*, горизонта с *Pecten arcuatus* и горизонта с *Megatylotus crassatina* Lamk.

3. Заключение А. А. Gabrielyan о гомотаксальности зоны *V. fallax* Korob., как видно из приведенного выше, также не подтверждается фактическим материалом. К этому следует добавить, что, по данным М. В. Качаравы и И. В. Качаравы, в Западной Грузии зона *V. fallax* занимает совершенно такое же стратиграфическое положение и охарактеризована тем же комплексом видов, как и на Северном Кавказе.

Тщательные сборы фауны и детальное изучение ее дали возможность установить в зоне *V. fallax* Армении присутствие следующих видов (табл. 1).

Новый палеонтологический материал указывает на несомненную одновозрастность зоны *V. fallax* Korob. Армении, Кавказа и других мест ее распространения. Встреченные в породах этой зоны в Армении, но не обнаруженные на Кавказе виды моллюсков также указывают на ее верхне-эоценовый возраст.

Институт геологических наук
Академии наук АрмССР

Поступило
22 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Gabrielyan, Третичные отложения Котайского р-на АрмССР, Изд. АН АрмССР, 1947. ² А. А. Gabrielyan, ДАН, 66, № 4 (1949). ³ А. А. Gabrielyan, ДАН, 105, № 4 (1955). ⁴ М. В. Качарова, И. В. Качарова, Геол. сборн. Львовск. геол. общ., № 1 (1954). ⁵ М. В. Качарова, Тр. Геол. инст. АН ГрузССР, 9 (14), в. 1 (1955). ⁶ И. А. Коробков, Тр. Нефт. геол.-разв. инст., в. 113 (1939). ⁷ И. А. Коробков, Вестн. ЛГУ, № 5 (1947). ⁸ И. А. Коробков, Вестн. ЛГУ, № 1 (1952).

В. П. БАРХАТОВА

НОВОЕ В СТРАТИГРАФИИ КАРБОНА И ПЕРМИ СЕВЕРНОГО ТИМАНА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 25 XI 1957)

Карбон и пермь отсутствуют в центральной, большей части территории Сев. Тимана, но имеются на его склонах. На западном склоне Сев. Тимана они распространены на весьма ограниченной площади в бассейнах рр. Волонги и Пеши. На восточном склоне Сев. Тимана карбон и пермь развиты на большей территории и обнажены по рр. Индиге, Белой, Щучьей, Суле и др., а также на мысах Святом и Железном. В соответствии с таким распространением различают два типа разрезов — западный и восточный, значительно различающиеся по полноте и мощности выделенных подразделений, хотя ранее мы предполагали, что они тождественны ⁽¹⁾. Карбон подразделяется на три отдела. Объемы нижнего и среднего карбона совпадают с принятыми унифицированной схемой 1951 г. Объем верхнего карбона увеличен за счет включения собственно швагеринового горизонта. Основанием для такого проведения границы является резкое изменение состава фауны книзу и кверху от кровли швагеринового горизонта. Важность этого рубежа, впервые установленного в разрезах Сев. Тимана ⁽¹⁾, в настоящее время подтверждена и по разрезам Урала ^(6, 7). Нижний карбон, представленный верхами визе — низами намюра, из-за недостатка данных подразделяется только на свиты местного значения. В среднем карбоне принимается существование двух ярусов: каяльского и московского в понимании А. П. Ротая ^(3, 4). В разрезах Сев. Тимана, так же как и Донбасса, наиболее резкий скачок в развитии фауны наблюдается, если употреблять терминологию унифицированной схемы, в начале каширского времени. Именно в этот момент появляются тонкоробристые хориститы московского типа, первые *Fusulinella* в сочетании с массовыми *Profusulinella prisca* Deprat. и *Pr. priscoidea* Raus. Такое распределение фауны заставило предпочесть схему расчленения А. П. Ротая принятой в унифицированной схеме. Ярусы среднего карбона подразделяются на подъярусы или горизонты. Так, в каяльском ярусе на Сев. Тимане выделяются хорошо только два подразделения, граница между которыми соответствует, примерно, подошве верейского горизонта в том объеме, как он был установлен унифицированной схемой 1951 г. Московский ярус расчленяется на три части, соответствующие каширскому, подольскому и мячковскому горизонтам той же схемы. В составе верхнего карбона признается существование двух ярусов — жигулевского и оренбургского. Границы между ними в конкретных разрезах Сев. Тимана определяются появлением псевдофузулин. Выделенное в таких границах нижнее подразделение точно соответствует по своему объему авторскому пониманию жигулевского яруса ⁽⁸⁾. Верхнее подразделение не вполне совпадает с оренбургским ярусом схемы В. Е. Руженцева, отличаясь большим объемом ввиду присоединения к нему собственно швагеринового горизонта ⁽³⁾. Последний теснейшим образом

связан с подстилающими отложениями собственно оренбургского яруса близким комплексом псевдофузулин и наличием толсторебристых харистит самарского типа ⁽¹⁾).

В составе перми выделяются два отдела. Объемы их не совпадают с принятыми в унифицированной схеме. Так, объем нижнего отдела уменьшен ввиду более высокого положения нижней границы (исключен собственно швагериновый горизонт) и более низкой верхней границы (исключены соликамская и уфимская свиты). Нижняя пермь подразделена на три яруса: сакмарский, артинский и кунгурский. При этом понимание объема сакмарского яруса, как ясно из предыдущего, несколько отлочно от авторского. Границы двух верхних ярусов приняты в соответствии с унифицированной схемой. В составе верхней перми выделяются три яруса. Из них два верхних — казанский и татарский — приняты в объемах, предусмотренных унифицированной схемой. В отличие от последней, в основании верхней перми выделяется еще уфимский ярус, к которому отнесена часть разреза перми, соответствующая соликамской и уфимской свитам. Основанием для выделения этого яруса и такой его возрастной оценки явились новейшие данные по изучению остракод, спор, пыльцы и костей позвоночных из этого подразделения ⁽²⁾).

Особенности западного типа разреза сводятся к следующему. Разрез в целом отличается относительной полнотой. Тип отложений — преимущественно морские платформенные образования. Общая мощность его составляет около 620 м. Мощность карбона, представленного всеми тремя отделами, около 360 м. Мощность нижнего отдела составляет 40—42 м. В строении разреза нижнего карбона выделяются две свиты: нижняя — терригенная, мощностью 15—18 м, и верхняя — карбонатная, до 25 м мощностью. Верхняя свита, получившая название сувойной, содержит фауну брахиопод и фораминифер, позволяющих определить ее возраст как верхи визе — низы намюра.

Терригенная свита, именуемая сиатурейской, не содержит органических остатков. Верхневизейский возраст ее определяется условно по положению в разрезе: выше отложений верхнего девона и непосредственно под образованиями сувойной свиты. Контакты сиатурейской свиты как с покрывающими, так и с подстилающими отложениями резкие, поэтому не исключена возможность иного толкования ее возраста. Нижний карбон трансгрессивно перекрывается средним карбоном. Мощность последнего близка к 200 м. Разрез его полон и непрерывен. В составе среднего карбона здесь выделяются оба яруса. Мощность каляльского яруса составляет 65 м, московского — около 130 м (ранее — верхневолонгская и сульская свиты ⁽²⁻⁴⁾). Оба яруса представлены карбонатными породами, богато охарактеризованными морской фауной. В составе ярусов выделяются более мелкие стратиграфические подразделения. В каляльском ярусе выделяются оба подъяруса, или горизонта, мощности которых соответственно равны 35 и 30 м. Три подъяруса, или горизонта, московского яруса, начиная снизу, имеют мощности 30, 32 и 64 м. Средний карбон без резкой границы сменяется верхним карбоном.

Мощность верхнего карбона достигает почти 150 м. Разрез верхнего карбона полон, непрерывен и представлен существенно карбонатными образованиями, охарактеризованными преимущественно фауной фораминифер. Мощность нижнего жигулевского яруса составляет 83 м. Оренбургский ярус имеет здесь мощность около 66 м. Жигулевский ярус (ранее нижняя и средняя части белорецкой свиты ⁽¹⁾) распадается на два подъяруса, или горизонта, соответствующие подтригитовому и тригитовому горизонтам фузулинидовой схемы Д. М. Раузер-Чернусовой. Мощности их составляют 15 и 68 м. Оренбургский ярус (ранее верхняя часть белорецкой и индигская свиты) включает в себя полный разрез псевдофузулинового горизонта и собственно швагеринового горизонта, мощности которых, соответственно, равны 40 и 25 м.

Пермь в разрезе западного типа представлена не полностью, но обоими отделами, общей мощностью около 260 м. Мощность нижней перми составляет около 90 м. В строении ее участвуют сакмарский и артинский ярусы, кунгурский ярус здесь отсутствует, сакмарский ярус представлен карбонатными породами с богатой морской фауной, общей мощностью около 48 м. Он распадается на три горизонта. Из них для нижнего горизонта, ранее выделявшегося под названием горизонта с *Pseudofusulina uralica* Krot., употребляется новое название — ненецкий *. Мощность этого горизонта достигает 9 м. Верхние два горизонта — тастубский и стерлитамакский — имеют мощности в 22 и 17 м. Артинский ярус представлен известковистыми песчаниками и доломитизированными известняками, общая мощность которых примерно равна 45 м. Они содержат очень бедную и нехарактерную фауну (параштафелловая фация), не допускающую выделения горизонтов. Верхняя пермь выражена уфимским и казанским ярусами. Татарский ярус отсутствует. Мощность верхней перми достигает 160 м. Из них 100 м приходится на долю уфимского яруса, представленного красноцветными алевритистыми мергелями, лишенными органических остатков. Казанский ярус (ранее пещинская свита) выражен терригенно-карбонатными образованиями, содержащими богатую морскую фауну. Мощность его составляет около 60 м.

Иным характером обладает разрез карбона и перми восточного типа. Общая мощность его не превышает 275 м. Сокращение мощности, по сравнению с разрезом западного типа, происходит вследствие полного или частичного выпадения ряда горизонтов. Полный разрез нижнего карбона здесь не установлен, поскольку нигде в естественных выходах не наблюдался контакт его с девоном. Вскрытая часть разреза нижнего карбона составляет около 35 м. В строении его, так же как на западном склоне Сев. Тимана, присутствуют сиатурейская (15 м) и сувойная (18 м) свиты. Первая из них, хотя и не содержит органических остатков, но связана постепенным переходом с сувойной свитой, отсюда верхневизейский возраст терригенной свиты не вызывает здесь никаких сомнений. Нижний карбон трансгрессивно перекрывается отложениями среднего карбона. Мощность последнего не превышает 50 м; таким образом, здесь мощность этого подразделения в четыре раза сокращена по сравнению с соответствующими отложениями его на западном склоне.

В основании среднего карбона залегает маломощная красноцветная толща континентального происхождения. Весь остальной разрез представлен карбонатными породами с морской, но, в отличие от синхроничных отложений западного склона, довольно скудной фауной. Внутри разреза намечается ряд перерывов, в результате которых выпадает значительная часть каяльского яруса и почти полностью отсутствует московский ярус. Мощность первого здесь не превышает 35 м, а второго 13 м. Верхний карбон со следами перерыва залегает на среднем карбоне. Мощность верхнего карбона составляет только 70 м. В строении его имеются отложения обоих ярусов, полностью развитых в разрезе западного типа, но здесь отсутствует большая часть жигулевского яруса (часть его, относящаяся к тритицитовому горизонту). Оренбургский ярус представлен полностью и охарактеризован богатой, преимущественно фораминиферовой фауной.

Пермь в разрезе восточного типа выражена только нижним отделом. Отложения верхнего отдела здесь не развиты. В составе нижнего отдела, общая мощность которого достигает 120 м, выделяются сакмарский, артинский и самые низы кунгурского яруса (филипповская свита). Весь разрез перми представлен карбонатными породами с богатой морской фауной. Сакмарский ярус подразделяется на все три горизонта: ненецкий, тастубский и стерлитамакский, мощности которых, соответственно, равны 22, 25 и 14 м. В артинском ярусе легко обособляются два нижних горизонта:

* Название дано по месту, где этот горизонт был впервые выделен и обоснован (1).

бурцевский и иргинский, мощности которых составляют 16 и 8 м. Саргинский и саранинский горизонты в рассматриваемом разрезе друг от друга не отделены, общая мощность их равна 28—30 м. Предположительно кунгурские отложения, выраженные доломитизированными известняками с бедной фауной, имеют мощность 8—10 м.

Подводя итоги изложенному материалу следует заключить, что только в эпоху нижнего карбона на всей территории Сев. Тимана существовали сходные условия осадконакопления. Позднее произошло обособление западной и восточной площадей, и дальнейшее развитие их вплоть до конца верхнепермской эпохи протекало неодинаково. Западные площади Сев. Тимана явились местом активного и непрерывного отложения осадков. В то же время, на восточном склоне процессы осадконакопления неоднократно прерывались и были замедленными. Только в эпоху нижней перми на восточной площади существовали благоприятные условия седиментации. Однако и в эту эпоху имела место значительная изоляция западных и восточных площадей Сев. Тимана, о чем свидетельствует характер фаций.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный институт

Поступило
25 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Бархатова, ДАН, 32, № 9 (1941). ² В. П. Бархатова, Н. П. Кашеварова, Сборн. Научно-техн. общ. нефтяников ВНИГРИ, Геология и геохимия, № 1 (7), 99 (1957). ³ А. И. Ротай, Сборн. Большой Донбасс, М., 1941, стр. 67. ⁴ А. И. Ротай, Брахиподы среднего карбона Донецкого бассейна, ч. 1, 1951. ⁵ В. Е. Руженцев, ДАН, 71, № 6 (1950). ⁶ Д. Л. Степанов, Тр. ВНИГРИ, в. 54 (1951). ⁷ А. А. Султанаев, ДАН, 98, № 2 (1954).

Б. И. ГОРОШНИКОВ и И. И. САХАЦКИЙ

О РОССЫПЯХ ИЛЬМЕНИТА В ТРЕТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОЙ ОКРАИНЫ ДОНБАССА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 XII 1957)

До последнего времени вдоль северного контакта докембрийских пород Приазовского кристаллического массива с более молодыми осадочными образованиями россыпи ильменита были известны только в пределах распространения меловых отложений района с. Черниговки, Запорожской обл. Однако, как установлено в 1957 г. работами экспедиции Министерства геологии и охраны недр СССР и Института геологических наук АН УССР, россыпи ильменита вдоль южной окраины Донбасса могут быть встречены и в более молодых, третичных образованиях.

Третичные отложения в районе распространения россыпных рудопроявлений ильменита между сс. Ново-Троицкое — Каракуба характеризуются спокойным залеганием этих образований на размытой поверхности докембрийских и палеозойских пород. Третичные отложения представлены глинами, песками, слабосцементированными песчаниками и глинистыми сланцами. Стратиграфия этих пород изучена недостаточно; предыдущие исследователи⁽⁴⁾ условно относят третичные отложения южной окраины Донбасса к нерасчлененному палеогену.

Рудоносные ильменитовые залежи, как показали наши полевые исследования, приурочены главным образом к верхним горизонтам третичных осадков района, а именно к пескам и слабосцементированным песчаникам.

Ильменитоносные пески и песчаники по составу преимущественно кварцевые. Кроме кварца в них также встречаются зерна каолинизированного полевого шпата и различных глинистых минералов. В указанных породах зерна кварца имеют обычно окатанную или полуокатанную форму, причем преобладают слабоокатанные угловатые разности. Изредка в песках и песчаниках встречаются обломки кристаллов кварца, имеющих пирамидальный облик. Размеры отдельных зерен кварца колеблются в пределах от 0,1 до 1 мм; большинство зерен слабопрозрачные, но встречаются единичные зерна, окрашенные в светло-желтые тона.

Формы рудоносных залежей соответствуют формам прослоев крупнозернистых песков и слабосцементированных песчаников. Преимущественно это линзовидные, прерывистые по простиранию и невыдержанные по мощности залежи.

Ильменит в песках и песчаниках встречается в виде равномерной вкрапленности, гнездообразных скоплений и реже в виде прерывистых тонких прослоев. В целом ильменит довольно равномерно распределен в толще песков и песчаников, однако отмечается наибольшая концентрация его в пестроцветных крупнозернистых песках.

Зерна ильменита имеют окатанную, угловатоокатанную и реже толсто-столбчатую форму (рис. 1). По степени окатанности преобладают углова-

тые, плохо окатанные разности, составляющие около 70% всего числа встречающихся зерен ильменита. Размеры зерен ильменита колеблются в пределах от 0,05 до 2 мм, причем преобладают зерна размером в 0,2—0,4 мм.

Окраска зерен ильменита буровато-черная, коричнево-бурая, светло-коричневая, реже серовато-коричневая или серовато-белая. Подобная

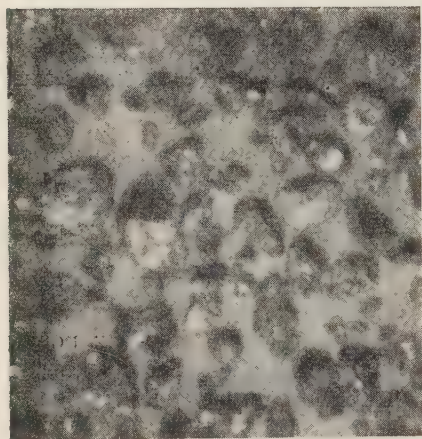


Рис. 1. Зерна ильменита из третичных отложений южной окраины Донбасса. 40X

пестрота окраски зерен ильменита, как показывают исследования ряда авторов (^{3, 6}), обусловлена рутилизацией и лейкоксенизацией ильменита в гипергенных условиях. Отмеченные изменения в окраске ильменита, связанные с рутилизацией и лейкоксенизацией, чаще всего наблюдаются в трещиноватых и деформированных кристаллах. Поэтому наиболее распространенной формой замещения ильменита рутилом и лейкоксом являются пятнистая и петельчатая формы (рис. 2).

Химический анализ ильменита, выполненный А. А. Стеценко, показал содержание (в процентах): TiO_2 60,51; Fe_2O_3 31,25; FeO 3,94; MnO 1,14 и MgO 1,30. Повышенное содержание в минерале TiO_2 связано по-видимому с частичной рутилизацией и лейкоксенизацией ильменита в выделенной мономинеральной фракции, а повышенное содержание Fe_2O_3 — с присутствием в ильмените продуктов распада твердых растворов, относимых к гематиту (²).

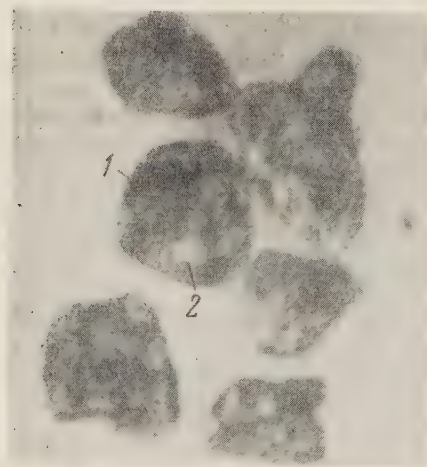


Рис. 2. Рутилизация зерен ильменита: 1 — ильменит, 2 — рутил. 80X



Рис. 3. Кристаллы циркона из третичных отложений южной окраины Донбасса. 40X

Кроме указанных выше химических элементов спектральным анализом, сделанным Н. Д. Дубицкой, отмечаются следующие элементы примеси: Si, Al и Ca — около 1%; Y, Na — сотые доли процента; V, Cr, Pb, Ni, Nb — тысячные доли процента; Co и Cu — ничтожные следы.

Помимо ильменита в описываемых песках и слабосцементированных пес-

чаниках в виде редких зерен встречается циркон, а также единичные зерна монацита. Циркон имеет форму продолговатых призматических кристаллов светло-розовой окраски размером в $0,1 \times 0,4$ мм (рис. 3). Монацит имеет овальную форму зерен желтовато-зеленой окраски с поперечником $0,2—0,3$ мм.

Ильменитовые россыпи в третичных отложениях встречены в ряде мест развития палеогеновых песков и слабосцементированных песчаников, а именно в районах сс. Ново-Троицкое, Богдановки и Стылы, причем наиболее перспективной в настоящее время является залежь ильменитоносных песков, расположенная северо-западнее с. Стылы.

Касаясь вопроса возрастного положения ильменитоносных песков в разрезе третичных образований исследуемого района и их генезиса, следует отметить, что в сопоставлении с разрезом третичных отложений бассейна р. Грузский Еланчик, описанного Н. М. Барановой⁽¹⁾ и расположенного к западу от с. Стылы, ильменитоносные пески южной окраины Донбасса следует по-видимому относить к прибрежно-континентальным эоценовым осадкам бучакского или киевского возраста.

Коренным источником сноса ильменита в осадочные третичные образования следует считать толщину палеобазальтов, имеющую значительное площадное распространение в пределах описываемого района. По данным исследований И. С. Усенко, Л. Г. Бернадской и А. А. Макухиной⁽⁵⁾ основные породы первого этапа вулканической деятельности в этом районе, представленные излившейся и дайковой фациями, имеют повышенное содержание TiO_2 . Особенно высоким содержанием TiO_2 , по данным указанных выше авторов, характеризуются лимбургиты (TiO_2 от 3,46 до 6,30%), туфолавы (TiO_2 от 3,83 до 5,60%) и туфы (TiO_2 7,2%).

Однако не следует исключать возможность сноса терригенного материала с ильменитом с участков выходов на поверхность кристаллических пород района за счет их разрушения и выноса ильменита из коры выветривания. В этом отношении наиболее ильменитоносными могут являться гранодиориты так называемого Стыльского горста и ряд гранитоидных пород других районов Приазовья.

Таким образом, ильменитовые третичные россыпи вдоль южной окраины Донбасса имеют значительное площадное распространение и по содержанию ильменита в породе представляют промышленный интерес. В настоящее время наиболее перспективными для постановки геологопоисковых и разведочных работ в указанном районе являются верхние части третичных отложений, представленные крупнозернистыми песками.

Институт геологических наук
Академии наук УССР

Поступило
15 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Баранова, Докл. АН УССР, № 6 (1955). ² А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ³ Е. Д. Зив, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12 (1956). ⁴ А. П. Ротай, Тр. Всесоюз. геол.-разв. общ., в. 356 (1934). ⁵ И. С. Усенко, Л. Г. Бернадская, А. А. Макухина, Научн. зап. Киевск. гос. ун-в., 13 (1954). ⁶ Ю. Ю. Юрк, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 4¹ (1950).

А. Б. ФИЛИМОНОВА

КОМПЛЕКСЫ СПОР ПОГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ СРЕДНЕГО И ВЕРХНЕГО ДЕВОНА ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 4 X 1957)

Решениями Всесоюзного совещания по выработке общей унифицированной схемы стратиграфии девонских и додевонских отложений граница между живетским и франским ярусами восточных областей Русской платформы проведена в кровле аргиллитовой пачки, перекрывающей «средний известняк».

Г. П. Батанова⁽¹⁾ на основании находок живетской фауны в разрезах девона Татарии выше аргиллитовой пачки указала на необходимость пересмотра границы между франскими и живетскими отложениями.

В Зап. Башкирии Л. А. Рождественская⁽²⁾ определила живетский возраст остракод известняковых прослоев аргиллито-алевритовой пачки, разделяющей песчаные пласты D_{II} — D_I , и подняла границу живетского яруса в кровлю названной пачки. На этой же территории, а именно в промежуточном известняке Шкаповского нефтяного месторождения, который соответствует «черному» известняку аргиллито-алевритовой пачки, разделяющей песчаные пласты D_{II} — D_I Туймазов, А. И. Ляшенко⁵ найдены раковины *Stringocerphalus burtini* ex gr. Defr., что окончательно решает вопрос о живетском возрасте «черного» известняка⁽⁵⁾. В Татарии граница франского и живетского яруса была обоснована А. Н. Петровской и Л. Н. Егоровой по фауне остракод и по данным спорово-пыльцевого анализа, проведенного С. Н. Наумовой. К аналогичному выводу, но для более значительной территории, включающей Татарию, Зап. Башкирию, районы Пермского Прикамья и др., пришла М. Ф. Филиппова.

В результате указанных работ возраст песчаной пачки D_{II} и аргиллито-алевритовой пачки (репер «черный известняк») определяется как живетский. «Черный» известняк этой пачки, содержащий фауну, прослеживается в Зап. Башкирии (Стаханово), в крайних юго-восточных разрезах Татарии (Бавлы), в Куйбышевской обл. (Муханово). По направлению к северу и северо-западу разрез становится более терригенным: карбонатная часть разреза замещается аргиллитами и далее на север алевролитами. В таких разрезах, лишенных известняковых прослоев, наличие аналогов карбонатно-глинистой пачки (репер «черный известняк») можно установить только на основании спорово-пыльцевого анализа.

По литологическим материалам (главным образом М. Ф. Филипповой, а также А. И. Ляшенко) А. Б. Филимоновой, А. Д. Архангельской, Л. Н. Луценко был проведен анализ спор более чем тридцати разрезов территории Волго-Уральской области — Вост. Татарии, Зап. Башкирии, севера Куйбышевской обл., юга Молотовской обл.

В результате этого анализа в аргиллито-алевритовой пачке, разделяющей песчаные пласты D_{II} — D_I (репер «черный известняк») было выделено два комплекса спор, названных нами нижним и верхним комплексами спор отложений между D_{II} — D_I . Оба эти комплекса прослежены как в разрезах с хорошо выраженной карбонатно-глинистой пачкой (репер «черный

известняк»), так и в тех разрезах, где известняк отсутствует и фациально замещается аргиллитами и алевролитами.

Нижний комплекс спор отложений между D_{II} — D_I характеризует нижнюю часть аргиллито-алевритовой пачки в интервале между песчаной пачкой D_{II} и прослоем «черного» известняка. Верхний комплекс спор отложений между D_{II} — D_I характеризует верхнюю ее часть от «черного» известняка включительно до песчаной пачки D_I .

Песчаные пачки D_{II} — D_I содержат различные — сызранский и пашийский (соответственно) — спорово-пыльцевые комплексы С. Н. Наумовой. Спорово-пыльцевые комплексы увязаны с разрезами на основании расчленения последних, произведенного М. Ф. Филипповой, а также А. И. Ляшенко.

Нижний комплекс спор отложений между D_{II} — D_I состоит из спор, группы *Triletes R.* Наиболее характерными, определяющими комплекс, являются *Archaeozonotriletes tamilii* sp. nov., *Arch. laevis* Naum. in litt., *Arch. macroimplanus* sp. nov.

Кроме этих спор присутствуют характерные для комплекса споры рода *Lophozonotriletes* Naum., *Hymenozonotriletes spinosus* Naum., *Archaeozonotriletes perlotus* Naum. var. *hymenus* var. nov., и более редкие, единичные, *Hymenozonotriletes dobridi* sp. nov., *Archaeozonotriletes impolitus* sp. nov. В редких случаях названные споры почти полностью представляют собой нижний комплекс спор отложений между D_{II} — D_I . Обычно они встречаются вместе с более широко (главным образом в верхне-живетском подъярусе) распространенными формами, а именно: *Acanthotriletes serratus* Naum., *Archaeozonotriletes extensus* Naum., *Arch. pustulatus* Naum., *Arch. vulgatus* Naum., *Arch. comptus* Naum. var. *expletikus* Tschibr. in litt., *Arch. visendus* Tschibr. in litt. В этом случае отличие данного комплекса спор от комплекса спор песчаного пласта D_{II} будет заключаться главным образом в значительном увеличении числа экземпляров *Arch. tamilii* sp. nov. и резком сокращении или полном исчезновении макроспор *Rhizotriletes* Dschark. in litt., *Petalodentritriletes* in litt., *Piloancorotriletes* in litt.

Обычно, хотя и в незначительном количестве (иногда единично), присутствуют *Archaeozonotriletes basilaris* Naum. и *Arch. rugosus* Naum. Комплекс может включить многочисленные мелкие «простые» (без оторочки и периспория) формы. Из макроспор, кроме отмеченного выше *Archaeozonotriletes macroimplanus* sp. nov., могут присутствовать в небольшом числе экземпляров или единично *Piloancorotriletes* Dschark. in litt. (*Archaeozonotriletes villosus* Tschibr. in litt.), *Petalodentritriletes* Dschark. in litt., *Rizotriletes* Dschark. in litt.

Видовой состав нижнего комплекса спор отложений между D_{II} — D_I определяет его возраст как верхнеживетский.

Верхний комплекс спор отложений между D_{II} — D_I состоит из спор группы *Triletes R.* и представлен следующими определяющими комплекс формами: *Hymenozonotriletes dobridi* sp. nov., *Hym. spinosus* Naum., *Hym. spinosus* Naum. var. *euryis* var. nov., *Hym. inaequalis* sp. nov., *Archaeozonotriletes impolitus* sp. nov., *Arch. rugosus* Naum., *Arch. basilaris* Naum., *Arch. micromanifestus* Naum. (последние три вида вместе являются, как правило, доминирующими в комплексе), а также спорами рода *Lophozonotriletes* Naum. Кроме того, характерны для комплекса *Archaeozonotriletes perlotus* Naum. var. *hymenus* var. nov., *Hymenozonotriletes incisus* Naum. (*Euzoancorotriletes* Dsch. in litt.), *Hymenozonotriletes inaequalis* sp. nov. var. *major* var. nov., не являющиеся его постоянными компонентами. Присутствие «простых» форм обычно для комплекса и иногда может иметь место в значительном количестве. Единичны случаи нахождения незначительного числа экземпляров *Archaeozonotriletes tamilii* sp. nov., *Acanthotriletes serratus* Naum., *Archaeozonotriletes extensus* Naum. Преобладание в комплексе *Arch. basilaris* Naum., *Arch. rugosus* Naum., *Arch. micromanifestus* Naum., наличие (иногда в значительном количестве) мак-

ропсор *Hymenozonotriletes incisus* Naum. (*Euzoancorotriletes* Dschark. in litt.) и почти полное отсутствие форм, наиболее характерных для песчаного пласта Д_{II} и нижележащих верхнеживетских отложений, сближает верхний комплекс спор отложений между Д_{II}—Д_I с пашийским спорово-пыльцевым комплексом С. Н. Наумовой, характерным для песчаного пласта Д_I, возраст которого определяется как нижнефранский.

Нижний и верхний комплексы спор отложений между Д_{II} — Д_I являются наиболее сходными с «березовским» * спорово-пыльцевым комплексом С. Н. Наумовой, который имеет в своем составе споры, характерные как для сызранского, так и для пашийского спорово-пыльцевых комплексов, и носит переходной характер между ними. По нашим данным березовский спорово-пыльцевой комплекс С. Н. Наумовой может быть подразделен на два комплекса, из которых один будет наиболее сходен с сызранским С. Н. Наумовой (верхнеживетский возраст) и с нижним комплексом спор отложений между Д_{II} — Д_I, а другой — с пашийским С. Н. Наумовой (нижнефранский возраст) и с верхним комплексом спор отложений между Д_{II} — Д_I. Нижний и верхний комплексы спор отложений между Д_{II} — Д_I можно сравнить также со спорово-пыльцевыми комплексами, выделенными другими авторами, а именно: нижнепашийским Л. С. Тузовой⁽³⁾, верхним комплексом спор верхнеживетских отложений Е. В. Чибриковой, верхним споровым комплексом живетского яруса Г. И. Кедо⁽⁴⁾, а также с X и VI спорово-пыльцевыми зонами М. Ф. Жарковой. Перечисленные спорово-пыльцевые комплексы и зоны, подобно березовскому спорово-пыльцевому комплексу С. Н. Наумовой, могут быть подразделены, по нашим данным, на более дробные единицы, что позволит точнее сравнивать названные выше комплексы и стратиграфические зоны с нижним и верхним комплексами спор отложений между Д_{II} — Д_I.

Таким образом, анализ спор аргиллито-алевритовой пачки, разделяющей песчаные пласты Д_{II} — Д_I, обнаруживает ее разновозрастность по содержанию в ней различных комплексов спор. Нижняя ее часть между песчаным пластом Д_{II} и «черным известняком» содержит верхнеживетский комплекс спор, сходный с комплексом спор нижележащей песчаной пачки Д_{II}; верхняя ее часть от «черного известняка» включительно до песчаной пачки Д_I содержит отличный комплекс спор, сходный с пашийским спорово-пыльцевым комплексом С. Н. Наумовой.

Наличие в породах «черного известняка» типичной верхнеживетской фауны остракод и *Stringocephalus burtini* ex gr. Defr.⁽⁵⁾ определяет живетский характер комплекса спор «черного известняка». В то же время этот комплекс весьма сходен с пашийским спорово-пыльцевым комплексом С. Н. Наумовой, что, возможно, заставит пересмотреть нижнефранский возраст пашийского комплекса и соответствующих слоев, характеризующихся этим комплексом, в пользу их живетского возраста.

В заключение приношу благодарность за помощь в работе С. Н. Наумовой, М. Ф. Филипповой, А. И. Ляшенко и Л. Н. Егоровой.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
1 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. П. Батанова, ДАН, 89, № 1 (1953). ² А. А. Рождественская, ДАН, 99, № 3 (1954). ³ Л. С. Тузова, Тр. совещ. по проблеме нефтегазоносности Урало-Поволжья, 1956. ⁴ Г. И. Кедо, Палеонтология и стратиграфия БССР, сборн. 1, 1955. ⁵ И. Е. Постникова, А. И. Ляшенко, Л. Н. Ефремова, ДАН, 117, № 2, (1957)

* Термин «березовский» нам представляется возможным заменить иным, так как в скважине «Березовка» № 8 — стратотипе березовских слоев из «березовских» слоев нами выделен пашийский спорово-пыльцевой комплекс С. Н. Наумовой, на основании чего мы ставим под сомнение существование в этой скважине (следовательно, и вообще) березовских слоев.

Н. А. ОГИЛЬВИ

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 30 X 1957)

В настоящей работе делается попытка применить математические методы, основанные на уравнениях Гиббса и на новой теории термодинамики необратимых процессов, к анализу вопросов формирования подземных вод. Разумеется, что физико-математический анализ естественных процессов во всей их совокупности весьма сложен и во многих случаях еще не выполним. Поэтому на первых шагах наших исследований приходится ограничиться анализом некоторых гипотетических схем, более или менее приближающихся к природным условиям. При дальнейшем развитии способов расчета принятая схема постепенно усложняется и приближается к природным условиям.

В вопросах формирования подземных вод первой, наиболее простой схемой будут условия статического равновесия подземных вод в поле силы тяжести. Статическое равновесие предполагает отсутствие макроскопического движения как самой воды, так и всех растворенных в ней веществ. Такое равновесие возможно лишь при постоянной температуре и постоянных значениях потенциалов электромагнитных полей. Кроме того, условия статического равновесия возможны, когда химический состав подземных вод произвольно задан только на одной эквипотенциальной поверхности поля силы тяжести, во всем же остальном пространстве этого поля он определяется условиями равновесия. Если состав воды определяется какими-либо другими условиями (например, равновесиями с водно-растворимыми породами) на двух или нескольких эквипотенциальных поверхностях поля силы тяжести, то в общем случае статическое равновесие невозможно, поскольку между этими поверхностями будет происходить постоянный диффузионный перенос масс.

Условиями статического равновесия будет равенство нулю градиента обобщенного потенциала Φ_i каждого i -го компонента подземных вод. Обобщенный потенциал является суммой химического потенциала вещества и потенциала его массы в поле силы тяжести. Таким образом, условия статического равновесия могут быть записаны системой уравнений

$$\text{grad } \mu_i + M_i \text{ grad } G = 0, \quad (1)$$

где μ_i — химический потенциал компонента i ; M_i — молекулярная масса этого компонента и G — потенциал поля силы тяжести.

Для одномерной задачи при $T = \text{const}$ уравнение (1) приводит к выражению:

$$RT \sum_{k=1}^n \varphi_{ik} d_k \ln C_k = g (M_i - \bar{v}_i \gamma) dz, \quad (2)$$

где n — число растворенных веществ в подземных водах, C_k — молярная доля компонента k в растворе (подземной воде), g — ускорение силы

тяжести, \bar{v}_i — парциальный молярный объем компонента i в растворе, γ — плотность раствора, z — координата глубины, отсчитываемая сверху вниз, φ_{ik} — функции коэффициента активности f_i компонента i и концентрации компонента k .

Функции φ_{ik} определяются равенствами:

$$\varphi_{ik} = C_k \frac{\partial \ln f_i}{\partial C_k} \quad \text{при } i \neq k, \quad (3)$$

$$\varphi_{ik} = 1 + C_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial C_i} \quad \text{при } i = k.$$

В настоящее время термодинамические функции f_i , \bar{v}_i известны или могут быть вычислены только для веществ в простейших растворах (бинарных, в отдельных случаях в более сложных). Для подземных вод, являющихся сложными многокомпонентными растворами, они в большинстве случаев неизвестны. Это не дает возможности сейчас проводить расчеты всего равновесного состава подземных вод по уравнению (2). Такие расчеты могут быть выполнены либо предполагая подземные воды в виде чистых бинарных растворов, либо вычисляя не концентрации, а отношения концентраций химически близких веществ в подземных водах.

К расчету равновесного состава вод по уравнению (2) для сложных растворов можно подойти путем моделирования на центрифуге. Если построить центрифугу с ротором в виде дискообразной закрытой кюветы, заполненной песком, насыщенным исследуемой водой, то при достаточной скорости вращения (порядка 10 000 об/мин) можно будет обнаружить изменение концентрации различных веществ в воде по радиусу ротора. Изменение этой концентрации будет описываться уравнением (2), в котором ускорение силы тяжести g должно быть заменено величиной $\omega^2 r$ (ω — угловая скорость центрифуги), а величина dz — соответствующим приращением радиуса.

Получив путем моделирования на центрифуге кривые изменения концентраций различных компонентов вдоль радиуса, легко затем их перевести в соответствующие кривые изменения концентрации с глубиной в поле силы тяжести. Моделирование на центрифуге дает также возможность вычислить термодинамические функции φ_{ik} .

Числовые расчеты для простейших условий показывают, что поле силы тяжести обуславливает лишь очень небольшое изменение концентрации с глубиной. Например, в 10% растворе NaCl при $T = 285^\circ \text{K}$ концентрация этой соли должна увеличиваться с глубиной в 1,16 раза на 1 км. На основе этих же расчетов можно показать, что при статическом равновесии хлорбромный коэффициент ($C_{\text{Cl}}/C_{\text{Br}}$) будет уменьшаться с глубиной с следующим градиентом его логарифма на 1 км.

T-ра, °C	При $\gamma = 1,00 \text{ г/см}^3$	При $\gamma = 1,15 \text{ г/см}^3$
0	—0,165	—0,160
25	—0,151	—0,147
50	—0,139	—0,135

Таким образом, если у поверхности Земли $C_{\text{Cl}}/C_{\text{Br}} = 400$, то на глубине 1 км это отношение будет 344, а на глубине 5 км в условиях статического равновесия оно должно быть равно 188 (при $t = 25^\circ \text{C}$, $\gamma = 1,00$).

Фактически в артезианских бассейнах изменение хлор-бромного коэффициента с глубиной не происходит столь закономерно и только в редких случаях идет с градиентами, приближающимися к теоретическим. Из приведенного анализа видно, что нельзя обобщать закон гравитационного расслоения на все подземные воды (1).

Рассмотренная первая расчетная схема, отвечающая условиям статического равновесия, далека еще от естественных условий.

В качестве следующей расчетной схемы рассмотрим распределение веществ в подземных водах при установившихся взаимосвязанных процессах тепло- и массо-передачи (диффузия, фильтрация, теплопередача) в толще водонасыщенных пород. Такие установившиеся процессы тепло- и массо-передачи будут происходить при неизменных во времени градиентах давления, температуры или концентрации в подземных водах различных веществ. Постоянство этих градиентов, в свою очередь, может быть обусловлено неизменностью условий на поверхностях, ограничивающих водонасыщенные породы.

Взаимосвязанные установившиеся процессы могут быть выражены системой уравнений $\text{div } J_i = \rho q_i$, где J_i — потоки вещества или энергии (тепла), идущие в горных породах, q_i — количество этих веществ или тепла, переходящее из единицы массы пород в подземные воды, ρ — объемный вес сухой породы.

Решение приведенной системы уравнений в общем случае весьма сложно. Нами рассматривается лишь частный случай, когда фильтрация, диффузия и теплопередача происходят в нерастворимых и химически неактивных и нерадиоактивных породах, т. е. в гипотетических условиях, когда можно принять $q_i = 0$.

Согласно гипотезе Онзагера, взаимосвязанные потоки различных веществ и различных форм энергии могут быть выражены системой линейных уравнений в зависимости от обобщенных термодинамических сил. Исходя из этих уравнений, можно изменение концентрации вещества i по глубине при одновременном изменении температуры выразить уравнением:

$$\sum_{k=1}^n \varphi_{ik} \frac{d \ln C_k}{dz} = \frac{g(M_i - \bar{v}_i \gamma) \exp(-az)}{RT_0} + \frac{a(\bar{s}_i^0 + A_i z)}{R} + \frac{A_i}{R}, \quad (4)$$

где, кроме ранее принятых обозначений, T_0 — начальная температура при $z = 0$; a — градиент логарифма температуры ($a \approx \frac{\Gamma}{T_0}$, Γ — геотермический градиент); \bar{s}_i^0 — начальная парциальная молярная энтропия компонента i в подземных водах, $A_i = \text{grad } \bar{s}_i = \text{const}$.

Величина a в большинстве случаев очень невелика (порядка 10^{-4} м^{-1}), поэтому для относительно небольших глубин экспоненциальный множитель в правой части уравнения (4) можно заменить линейным выражением, что приводит к приближенному равенству:

$$\sum_{k=1}^n \varphi_{ik} \frac{d \ln C_k}{dz} = \frac{a}{R} B_i z + \frac{1}{R} D_i, \quad (5)$$

где B_i, D_i — слабо изменяющиеся функции концентрации раствора, которые в первом приближении могут приниматься постоянными.

Более простое выражение получается для изменения с глубиной отношения концентрации двух химически близких веществ в подземных водах (веществ i и j , для которых можно полагать $f_i \approx f_j$ и $\varphi_{ik} \approx \varphi_{jk}$):

$$\frac{d}{dz} \left(\ln \frac{C_i}{C_j} \right) = \frac{a}{R} (B_i - B_j) z + \frac{1}{R} (D_i - D_j). \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) остаются в силе и при наличии вертикальной фильтрации. При этом величины B_i, D_i будут иметь другие значения, завися от скорости фильтрации. В слоистых толщах эти величины будут резко изменяться на границе слоев в зависимости от изменения физических свойств пород (водопроницаемости, массопроницаемости, теплопроводности, пористости, и др.). Это приводит к ломаной кривой изменения концентрации с глубиной.

Анализируя изменение хлор-бромного коэффициента по глубине, можно установить, что в ряде артезианских бассейнов этот коэффициент изменяется закономерно, удовлетворяя уравнению (6). Это дает основание считать, что в таких бассейнах концентрация хлора и брома в воде различных горизонтов обусловлена общими для всего бассейна причинами, связанными с непрерывно идущими процессами диффузии, термодиффузии или с равномерной восходящей фильтрацией воды, проходящей через всю толщу пород. (Последний фактор имеет наибольшее значение и особенно проявляется в скважинах, приуроченных к речным долинам, где происходит слабая разгрузка всех артезианских горизонтов.)

Наряду с таким выравненным изменением хлор-бромного коэффициента по глубине, во многих случаях наблюдается его незакономерное изменение от горизонта к горизонту, причем кривая изменения этого коэффициента дает настолько резкие изгибы, что их нельзя связать с изменением физических свойств пород. Видимо, в этих случаях мы имеем дело с процессами непосредственного обогащения подземных вод хлором и бромом из пород, отложенных в разных фациальных условиях. Общие же выравнивающие процессы диффузии и фильтрации при этом имеют подчиненное значение. Таким образом, анализ гидрогеологических разрезов на основе полученных теоретических уравнений позволяет сделать некоторые выводы о процессах формирования подземных вод.

При фильтрации воды по горизонтальному пласту, отвечающему условиям $T = \text{const}$, $G = \text{const}$, химический состав воды при $q_i = 0$ будет функцией гидродинамического давления воды p . Эту функциональную зависимость для плоского потока можно выразить уравнением:

$$\sum_{k=1}^n \varphi_{ik} \Delta \ln C_k + \sum_{k=1}^n \nabla \varphi_{ik} \nabla \ln C_k = - \frac{\bar{v}_i}{RT} \Delta p \quad (7)$$

(Δ — оператор Лапласа, ∇ — оператор Гамильтона).

Уравнение (7), полученное на основе теории взаимосвязанных процессов, позволяет, с одной стороны, уточнить гидродинамическую картину фильтрации вод с разной минерализацией (например, передвижение границы пресных и соленых вод) и, с другой стороны, устанавливать зависимость концентрации тех или других веществ в подземных водах (в пределах ореолов рассеивания) от гидродинамических факторов. Последнее может иметь приложения для гидрохимических методов разведки подземных вод.

При фильтрации воды с неизменным химическим составом уравнение (7) непосредственно переходит в уравнение Лапласа $\Delta p = 0$, широко применяемое в динамике подземных вод для описания фильтрационных потоков.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
гидрогеологии и инженерной геологии

Поступило
30 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. В. Ф и л а т о в, Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий, Изд. АН СССР, 1956.

И. В. ГИНЗБУРГ, Д. Л. РОГАЧЕВ и А. М. БОНДАРЕВА

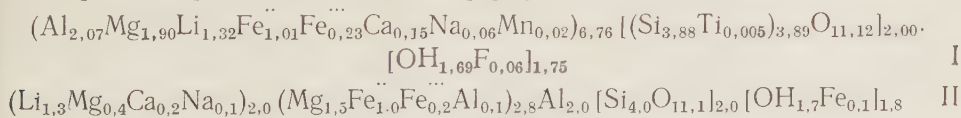
НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГОЛЬМКВИСТИТЕ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 2 XI 1957)

Литиевый амфибол гольмквистит на Кольском полуострове распространен в зоне контакта сподуменовых пегматитов и вмещающих их анортозитов и амфиболитов. Гольмквистит является метасоматическим минералом. В экзоконтакте он находится в парагенезисе с биотитом, обыкновенной роговой обманкой, лабрадор-андезином, клиноцоизитом, кварцем, турмалином и рудными минералами. В эндоконтакте гольмквистит ассоциируется с андезин-олигоклазом, кварцем, биотитом, апатитом и иногда со спессартином, шерлом и рудными минералами. В непосредственном контакте жил изредка наблюдаются мономинеральные выделения гольмквистита. Размер кристаллов, цвет гольмквистита, а также его плеохроизм, угол оптических осей и другие свойства несколько варьируют, но являются обычными для данного минерала^(1, 4, 5). Гольмквистит считают моноклинным⁽²⁻⁵⁾, хотя по положению индикатриссы он может рассматриваться как ромбический (данные И. В. Гинзбург, 1948 г.). Неясность в определении сингонии минерала и обусловила проведение настоящих исследований.

Учитывая пригодность минерала для рентгено-структурного изучения, мы выбрали гольмквистит эндоконтакта пегматита. Здесь он образует свежие монокристаллы, свободные от включений посторонних минералов. Столбчатые (до 10×1 мм) без головок кристаллы этого гольмквистита бывают двух типов: ограниченные призмой (110) или же призмой (110) и пинакоидом (010). Грани пинакоида ровные, а грани призмы часто ребристые в направлении вытянутости кристалла. Нашему гольмквиститу свойственна фиолетовая окраска: светлая с розовым оттенком в поперечном сечении и темная с синим оттенком в продольных разрезах. Он плеохроирует по схеме: N_g — темно-фиолетовый, синевато-фиолетовый, N_m — фиолетовый, розовато-фиолетовый, N_p — светло-серовато-желтый. Его оптическая ориентировка отвечает ромбическим амфиболам $c = N_g$, $b = N_m$, $a = N_p$. Светопреломление $N_g = 1,651$, $N_m = 1,645$, $N_p = 1,624$, $2V = (-) 50^\circ$; $r > V$ — слабое. В данном гольмквистите найдено 18 элементов спектрально (Л. С. Кузнецовым): Mg, Si, Fe, Al (сильные линии), Li, Na, Mn, Ca (слабые линии), Ga, K, Cr, Ti, Zr, Co (следы линий), и химически еще O, H, F, S. В отличие от других^(4, 5) в нашем гольмквистите (табл. 1), не обнаружена K_2O и впервые определена CO_2 , входящая в состав мельчайших пузырьков жидкости и газа.

Путем расчета⁽⁶⁾ данных химического анализа (табл. 1) установлено два варианта кристаллохимической формулы гольмквистита:



В целях сопоставления с другими амфиболами приведены упрощенные формулы минерала — III и IV. Из них формула III имеет сходство с обычной VII^(2, 3, 7) и с уточненной V⁽⁸⁾ формулами антофиллита, а формула IV близка сводной формуле околожилных гольмквиститов иностранных место-

рождений VI ⁽²⁾ и отчасти напоминает обычную формулу жедрита VIII ^(2,3,7) (Al, Mg, Li, Fe⁺⁺)₇[Si₈O₂₂](OH, F)₂ III; (Li, Mg)₂(Mg, Fe⁺⁺)₃Al₂[Si₈O₂₂](OH, F)₂ IV; (Mg, Fe, Al)₇[Si₈O₂₂](OH, F)₂ V; Li₂(Mg, Fe⁺⁺)₃(AlFe⁺⁺⁺)₂[Si₈O₂₂](OH, F)₂ * VI; (Mg, Fe)₇[Si₈O₂₂](OH)₂ VII; (Mg, Fe)₅(Al, Mg)₂(Si₆Al₂)O₂₂](OH)₂ VIII.

В катионной части формулы гольмквистита IV по сравнению с VI меньше Li и Fe, что связано с иным его парагенезисом. Аналогия между катионными частями гольмквиститов IV, VI и жедритом VIII состоит в наличии группы Al₂. Похожими являются анионные части формул всех гольмквиститов и антофиллита V. Формулы гольмквистита III и антофиллита V разнятся тем, что в последнем нет Li, больше Mg, но меньше Al, т. е. обнаруживается гетеровалентный изоморфизм по типу 2Mg²⁺ — Li¹⁺ Al³⁺.

Таблица 1

Химический анализ гольмквистита и его пересчет (аналитик А. М. Бондарева)

Окислы	Вес. %	Мол. колич.	Атомы кислорода	Атомные отношения	Атомные отношения на основе 24 (O, OH, F)
SiO ₂	58,72	0,9776	1,9552	Si — 0,9776	7,957
Al ₂ O ₃	13,01	0,1276	0,3828	Al — 0,2552	2,074
TiO ₂	0,05	0,0006	0,0012	Ti — 0,0006	0,005
Fe ₂ O ₃	2,24	0,0140	0,0420	Fe ⁺⁺ — 0,0280	0,227
Li ₂ O	2,43	0,0813	0,0813	Li — 0,1626	1,322
MgO	9,43	0,2338	0,2338	Mg — 0,2338	1,900
FeO	8,94	0,1244	0,1244	Fe ⁺⁺ — 0,1244	1,011
MnO	0,19	0,0026	0,0026	Mn — 0,0026	0,021
Na ₂ O	0,23	0,0037	0,0037	Na — 0,0074	0,060
CaO	1,00	0,0178	0,0178	Ca — 0,0178	0,145
K ₂ O	0,00	0,0000			
H ₂ O ⁺	1,87	0,1037	0,1037	OH — 0,2074	1,686
F	0,14	0,0073	0,0037	F — 0,0073	0,059
CO ₂	1,54		29,522	O	22,255
H ₂ O ⁻	0,42				
Сумма	99,91			24	
—O=F ₂	0,06			29,522	=8,1295
Сумма	99,85				

Формулы гольмквиститов IV, VI и жедрита VIII различаются большим содержанием в жедрите Al и Mg, при отсутствии в нем Li, т. е. здесь не осуществим изоморфизм 2Mg — LiAl. Производя в антофиллите V замену 2Mg на LiAl, получим формулу Li(Mg, Fe, Al)₅Al[Si₈O₂₂](OH)₂, подобную изученному I, II и некоторым ⁽⁵⁾ из гольмквиститов. Заменяя в антофиллите VII 4Mg на 2LiAl (как это было сделано А. И. Гинзбургом в 1955 г.), получаем формулу Li₂(Mg, Fe)₃Al₂[Si₈O₂₂](OH)₂, характерную для других ^(4, 5) гольмквиститов VI. Изоморфизм Li и Mg объясняется равенством их ионных радиусов. Итак, Li в гольмквистите занимает место Mg в ромбическом амфиболе—антофиллите. Положение Li в структуре гольмквистита вряд ли соответствует положению Na, Ca (и K) в структуре моноклинных амфиболов ^(2,4,5), так как ионные радиусы этих элементов резко различны. Изоморфное вхождение Li в кристаллическую решетку минерала подтверждается одинаковым количеством «молекул» в элементарной ячейке антофиллита ^(3,10) и гольмквистита: вычисленное на основании нижеприведенных размеров элементарной ячейки, экспериментального удельного веса (3,06) и атомных отношений (табл. 1) количество «молекул» z у гольмквистита равно 4. Незначительный изоморфизм Si⁴⁺ и Al³⁺, вероятно, отображает принадлежность радикала кристаллохимической формулы нашего и других ^(4,5) гольмквиститов [Si₈O₂₂] к радикалу типа [(Si, Al)₈O₂₂], соответствующего

* Формула приведена в соответствие с результатами наших пересчетов химических анализов гольмквиститов из околожильных пород.

антофиллиту, а не к радикалу типа $[\text{Si}_6(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_{22}]$, присущего жедриту (7). Таким образом, кристаллохимически гольмквистит представляет собой антофиллит, в котором 2 или 4 Mg замещены группой LiAl.

Определение симметрии, параметров элементарной ячейки пространственной группы гольмквистита проводилось методом Лауэ, а также методами вращения и рентгеногонометрии. Построенная (9) по лауэграмме КРОН-1 конструкции Ленинградского стереографического проекция (рис. 1) показывает, что кристалл принадлежит к ромбической сингонии Лауэ класса $D_{2h} mmm$.

Рентгенограммы колебания, снятые вокруг направлений $[100]$, $[010]$ и $[001]$, позволили определить период идентичности вдоль соответствующих осей. Значения параметров a и b найдены как среднее при промере девяти слоевых линий, параметр c вычислен по двум слоевым линиям: $a = 18,27$, $b = 17,17$, $c = 5,30$ Å. Эти параметры гольмквистита близки параметрам антофиллита (10), у которого $a = 18,5$, $b = 17,9$, $c = 5,27$ Å. Меньшие значения параметров a (на 1,3%) и особенно b (на 4,1%) у гольмквистита, очевидно обусловлены заменой части ионов Mg^{2+} ($r_i = 0,78$ Å) меньшими почти на одну четверть ионами Al^{3+} ($r_i = 0,57$ Å). Замена Mg^{2+} на Li^{1+} не вызывает искажений кристаллической решетки, так как размеры этих ионов одинаковы. Остальные из выявленных изоморфных замещений между катионами, ввиду незначительной их роли, почти не сказываются на структуре минерала; также, видимо, не влияют на размеры его элементарной ячейки изоморфные замещения среди анионов.

Для определения пространственной группы по методу Вайсберга были получены развертки нулевой, первой и второй слоевых линий. Кроме того, проиндцированы нулевые слоевые линии рентгенограмм колебания вокруг направлений $[100]$ и $[010]$, а также сделана серия рентгенограмм с целью регистрации рефлексов типа 00 l . Индцирование рентгенограмм показало отсутствие рефлексов типа $h00$ и $hk0$ (при значении $h = 2n + 1$), рефлексов типа $0kl$ (при значении $k + 1 = 2n + 1$), рефлексов типа 00 l (при нечетном значении l) и наличие всех остальных типов рефлексов. По установленному закону погасания найден дифракционный символ гольмквистита $mmm Pna$, который включает две пространственные группы $D_{2h}^{16} = Pnma$, отвечающую антофиллиту (10) и $C_{2v}^9 = Pna 2$.

Межплоскостные расстояния и визуальная интенсивность линий дебаеграммы гольмквистита (табл. 2) обнаруживают сходство с таковыми околожилных гольмквиститов (1). Повышенное число линий в нашем гольмквистите вероятно обусловлено большей экспозицией съемки. В целях облегчения дальнейшего сопоставления структуры гольмквиститов с другими амфиболами в таблице приведены индексы рефлексов и соответствующие им межплоскостные расстояния, вычисленные по найденным параметрам элементарной ячейки (см. табл. 2 на стр. 1016).

Исследованный амфибол, относящийся по всей совокупности признаков к типичным гольмквиститам, является, несомненно, ромбическим, а не моноклинным. Из сравнения всех имеющихся данных можно заключить, что гольмквиститы из других месторождений (4,5) тоже относятся к ромбическим минералам. В связи с изложенным необходимо внести соответствующие исправления в классификацию амфиболов и упразднить синоним литиевый глаукафан (7,11).

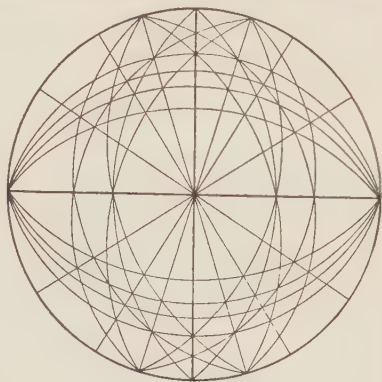


Рис. 1. Стереографическая проекция гольмквистита, построенная по данным лауэграммы

Межплоскостные расстояния гольмквистита (условия съемки: Fe-излучение, $2R=65,9$ мм, $d=0,5$ мм)

№№ п. п.	I	d_α нзм	d_β нзм	d_α выч	hkl	№№ п. п.	I	d_α нзм	d_β нзм	d_α выч	hkl
1	2	8,77	7,95	8,849	020	44	3	1,472	1,334	1,472	363
2	5	8,05	7,30	8,111	210	45	4	(1,442)	1,307		670 β
3	4	5,01	4,54	4,970	230	46	3	1,418	1,285	1,416	12 3 1
4	4	4,86	4,40	4,891	111	47	3	1,401	1,270	1,401	563
5	4	4,55	4,12	4,559	400	48	8	1,392	1,261	1,393	813
6	5	4,405	3,992	4,415	410 121	49	1	1,364	1,237	1,364	2 11 2
7	1	4,049	3,670	4,062	420	50	4	1,349	1,223	1,348	383
8	1	3,854	3,493	3,860	131	51	2	1,334	1,209	1,333	903
9	4	3,615	3,276	3,618	430	52	8	1,308	1,187	1,309	670
10	5	(3,307)	2,998		610 β	53	2	1,297	1,175	1,297	224
11	3	3,192	2,894	3,190	241	54	3	1,284	1,164	1,285	7 10 2
12	1	3,055	2,770	3,046	600	55	4	1,270	1,151	1,270	044
13	10	2,996	2,715	2,995	610	56	2	1,253	1,136	1,252	7 12 1
14	1	2,933	2,659	2,962	060	57	2ш	1,239	1,121	1,239	154 593
15	1	2,836	2,571	2,846	521	58	2ш	1,233	1,118	1,231	1 14 1
16	6	2,794	2,532	2,804	450	59	1	1,203	1,091	1,204	624
17	5	2,707	2,453	2,708	630	60	1	1,192	1,081	1,192	4 14 1
18	4	2,639	2,391	2,640	601	61	3	1,173	1,064	1,174	4 13 2
19	6	2,538	2,300	2,539	022	62	2	1,161	1,053	1,161	14 2 2
20	2	2,471	2,240	2,478	451	63	1	1,150	1,042	1,150	654
21	1	2,420	2,194	2,428	302	64	2	1,139	1,032	1,139	16 1 0
22	4	2,287	2,073	2,289	071 800	65	3	1,134	1,028	1,134	14 7 1
23	1	2,244	2,033	2,248	332	66	2	(1,114)	1,010		3 16 2
24	2	2,202	1,996	2,207	242	67	1	1,105	1,002	1,105	15 1 2 β
25	5	2,136	1,936	2,138	432	68	2	1,095	0,993	1,097	12 5 2
26	3	2,097	1,900	2,097	801	69	3	1,085	0,983	1,085	1 16 1
27	4	2,035	1,844	2,036	181	70	2	1,065	0,965	1,065	10 2 4
28	1	1,998	1,811	1,998	480	71	3	1,056	0,957	1,056	115
29	3ш	1,950	1,767	1,950	622 370	72	1ш	1,047	0,949	1,047	16 1 2
30	1	1,886	1,709	1,885	911	73	1ш	1,042	0,944	1,042	315 135
31	1	1,852	1,678	1,854	921	74	3ш	1,029	0,932	1,029	11 2 4
32	4ш	1,815	1,645	1,813	291 462	75	4ш	1,017	0,922	1,017	435
33	3ш	1,797	1,629	1,797	272	76	9	1,011	0,917	1,010	3 16 2
34	2ш	1,761	1,596	1,758	103 013	77	3*	1,009	0,915		
35	3	1,741	1,578	1,743	652 941	78	4	1,003	0,909	1,003	15 0 3 535
36	4	1,707	1,547	1,702	082 223	79	2	1,001	0,908	1,001	605 15 1 3
37	1ш	(1,639)	1,485		682 β	80	1	0,996	0,903	0,996	14 11 1
38	6	1,588	1,439	1,589	10.4.1.	81	3	{ 0,994	0,901	0,994	11 5 4
39	6	1,572	1,425	1,571	672			{ 0,992	0,899	0,992	5 14 3
40	2	(1,537)	1,393		813 β	82	2	0,988	0,896	0,988	16 6 2
41	4	1,519	1,377	1,519	971	83	9	0,986	0,894	0,986	12 3 4
42	1	1,502	1,362	1,500	772	84	4*	0,984	0,892		
43	7	1,487	1,348	1,486	682						

* Линия вызвана $K\alpha_2$ -излучением.

Примечание. При расчете вносилась поправка по дополнительному снимку смеси минерала с NaCl.

Кольский филиал Академии наук СССР

Поступило
1 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Гинзбург, И. В. Гинзбург, ДАН, 74, № 6 (1950). ² А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ³ А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, 1953. ⁴ C. Palache, S. Davidson, E. Goranson, Am. Mineral., 15, № 8 (1930). ⁵ N. Sundius, Geol. Fören. Förhandl., 69, Н. 1 (1947). ⁶ А. В. Гровс, Анализ силикатов, 1953. ⁷ В. С. Соболев, Введение в минералогию силикатов, 1949. ⁸ G. H. Francis, M. H. Heu, Mineral. Mag., 31, № 232 (1956). ⁹ А. И. Заславский, Д. Л. Рогачев, Кристаллография, 1, в. 2 (1956). ¹⁰ Zs. f. Kristallogr., S. B. 2 (1928—1932). ¹¹ A. Osann, Sitzb. Heidelberg. Acad. Wiss., 23 (1913).

В. А. ЧЕРНОВ

**О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СУММОЙ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ
И СОДЕРЖАНИЕМ ЧАСТИЦ МЕНЕЕ МИКРОНА
В ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ**

(Представлено академиком И. В. Тюриным 7 XII 1957)

Хорошо известно, что глины различного типа обладают неодинаковой поглотительной способностью. Сумма обменных катионов в глинах каолинитового типа обычно колеблется в пределах 3—10 мг-экв на 100 г. В глинах монтмориллонитового типа она раз в десять выше, чем в каолинах, и составляет для аскангеля Грузинской ССР и огланлинского бентонита Туркменской ССР приблизительно около 80,0 мг-экв на 100 г. В глинах гидрослюдистого типа величина суммы поглощенных катионов занимает промежуточное место по сравнению с указанными двумя типами глин и составляет от 20,0 до 40,0 мг-экв на 100 г.

Такая разница в адсорбционной способности этих трех типов глин может быть обусловлена двумя причинами. Первая из них заключается в неодинаковой их дисперсности, а вторая — в различном строении кристаллической решетки. Как правило, все природные глины монтмориллонитового типа являются более высокодисперсными по сравнению с глинами каолинитового типа.

В литературе имеются данные, показывающие, что при измельчении глин каолинитового типа в мельницах адсорбционная способность их резко возрастает с увеличением продолжительности измельчения. Результаты же, полученные для глин монтмориллонитового типа, являются довольно противоречивыми. По некоторым данным, емкость поглощения их при измельчении также увеличивается (правда, в значительно меньшей степени по сравнению с глинами каолинитового типа), по другим данным — практически не изменяется.

В настоящее время трудно сказать, какая из двух указанных выше причин является решающей в адсорбционной способности разного типа глин.

Ясно, что для изучения влияния природы минералов на адсорбционную способность нужно сравнивать между собой их монофракции, т. е. фракции, имеющие строго одинаковые размеры.

При переходе от глин к почвам вопрос о различной адсорбционной способности последних по сравнению с глинами значительно усложняется, так как кроме вышеуказанных двух факторов (природа минералов и дисперсность), влияющих на адсорбционную способность глин, в почвах будет иметь место влияние ряда других факторов, связанных с наличием в них гумуса. Влияние гумуса на адсорбционную способность почв зависит не только от количества в них гумуса, но также от его состава и, вероятно, главным образом от природы связи различных компонентов гумуса с минеральной частью почвы. Проблема природы связи органического вещества с минеральной частью почвы является очень сложной и в настоящее время еще слабо изучена⁽²⁾. Вследствие указанных причин мы пока не имеем

надежных методов, позволяющих определять, какое количество от суммарной емкости обмена обусловлено гуматной, а какое минеральной частью почв.

В работах И. В. Тюрина с сотрудниками, М. Д. Рыдалевской и В. В. Тищенко, М. М. Кононовой⁽³⁾ и др. изучена емкость обмена гуминовых кислот, выделенных из различных почв. При этом показано, что емкость обмена свободных гуминовых кислот, выделенных из различных почв, неодинакова и составляет при нейтральной реакции приблизительно 350—500 мг-экв на 100 г. Емкость обмена гуминовых кислот связана с наличием в них карбоксильных и гидроксильных групп. Водородные ионы карбоксильных групп способны полностью замещаться катионами при нейтральной реакции, а гидроксильных групп — при слабощелочной реакции водного раствора. Вряд ли можно сомневаться, что связь гумуса с минеральной частью почвы осуществляется за счет его самых реакционных функциональных групп, т. е. карбоксильных и гидроксильных, поэтому емкость поглощения любого компонента гумуса, выделенного из почв, не может быть равной емкости поглощения его в почвах.

В литературе имеются данные по емкости поглощения различных дисперсности тонких фракций, выделенных из почв. Емкость поглощения фракций обычно повышается с увеличением степени дисперсности. Данные о верхней границе величины частиц, обладающих измеримой обменной способностью, чрезвычайно противоречивы. Мне кажется, близко к истине был К. К. Гедройц⁽⁴⁾, который пришел к заключению, что обменной способностью обладают частицы, имеющие размер менее 0,005 мм. В отдельной работе мы рассмотрим адсорбционную способность различных по размеру фракций, выделенных из двух образцов подзолистых почв посредством суперцентрифуги. Здесь укажем только, что минеральные остатки образцов почв после тщательного и длительного выделения из почвы частиц $< 1 \mu$ практически не обладают обменной способностью. Следовательно, если в минеральных горизонтах почвенного профиля подзолистых почв определить содержание частиц $< 1 \mu$ и сумму обменных катионов (или емкость поглощения), то зависимость между этими величинами дает представление о дисперсности фракций почв, обладающих обменной способностью, если эти фракции имеют одинаковый состав и строение. Зависимость же между указанными двумя величинами для минеральных горизонтов различных профилей почв может дать представление о степени схожества или различия происхождения (генезиса) этих почв.

Мы определили содержание частиц $< 1 \mu$ и сумму обменных катионов кальция и магния и гидролитической кислотности в 36 образцах различных генетических горизонтов семи разрезов почв Калининградской обл.

Из 36 почвенных разрезов мы рассматриваем только 22, а остальные образцов, содержащих большое количество органических веществ, опускаем.

Аналитические данные для 22 образцов приведены в табл. 1.

Графический анализ показал, что зависимость между суммой обменных катионов кальция, магния и гидролитической кислотности и содержанием образцах частиц $< 1 \mu$ имеет прямолинейный характер. Используя при обработке 22 образцов метод наименьших квадратов, мы нашли уравнение соответствующей прямой: $y = -0,40 + 0,675 x$, где y — сумма обменных катионов Ca, Mg и гидролитической кислотности, x — содержание в образце частиц менее 1μ .

Из сравнения вычисленных величин (суммы обменных Ca, Mg и гидролитической кислотности) с экспериментально найденными мы видим, что в 8 из 22 случаев они различаются не более чем на 5%, в 8 случаях от 5 до 10% и в 4 случаях от 10 до 15%. Только в 2 случаях вычисленные и опытные данные различаются между собой более чем на 15%.

Таким образом, вероятность совпадения вычисленных величин с экспериментальными данными с отклонением не выше 15% составляет 91%

Таблица 1

Содержание обменных катионов и частиц $< 1 \mu$ в почвах Калининградской обл.

№ образца	Содержание частиц $< 1,0 \mu$, %	В мг-экв на 100 г почвы					Отклонение вычисл. величины от опыти.	
		обм. Ca	обм. Mg	гидролитич. кислотность	сумма обм. Ca, Mg и гидролитич. кислот.		в мг-экв на 100 г	в %
					опытн.	выч.		
1	22,5	10,0	1,6	2,9	14,5	14,8	+0,3	+2,1
2	24,2	9,8	1,7	3,0	14,5	15,9	+1,4	+9,7
3	25,0	9,9	1,8	3,1	14,8	16,9	+2,5	+14,2
4	16,6	0,4	0,4	11,8	12,6	10,8	-1,8	-14,3
5	18,5	0,4	0,7	11,6	12,7	12,1	-0,6	-4,7
6	15,2	0,3	0,9	8,4	9,6	9,9	+0,3	+3,1
7	14,0	0,4	1,0	8,5	9,9	9,1	-0,8	-8,1
8	14,1	4,5	0,9	2,9	8,3	9,1	+0,8	+9,6
9	14,4	4,2	0,8	3,6	8,6	9,3	+0,7	-8,1
10	14,3	2,7	0,6	3,9	7,2	9,3	+2,1	+29,2
11	21,3	4,0	1,3	5,7	11,0	14,0	+3,0	+27,3
12	19,0	4,3	2,4	4,9	11,6	12,4	+0,8	+6,9
13	14,6	6,5	1,3	2,2	10,0	9,5	-0,5	-5,0
14	30,4	13,9	3,3	2,3	19,5	20,1	+0,6	+3,1
15	31,2	17,5	3,7	0,9	22,1	20,7	-1,4	-6,3
16	19,9	7,0	2,4	3,1	12,5	13,0	+0,5	+4,0
17	27,4	12,9	3,9	1,3	18,1	18,1	0,0	0,0
18	21,6	4,4	1,2	8,8	14,4	14,2	-0,2	-1,4
19	23,3	13,5	2,6	1,7	17,8	15,3	-2,5	-14,0
20	9,4	0,9	0,4	5,7	7,0	6,0	-1,0	-14,3
21	20,4	6,6	2,1	6,3	15,0	13,4	-1,6	-10,7
22	24,5	11,6	2,3	3,2	17,1	16,1	-1,0	-5,8

Совпадение вычисленных и опытных данных говорит об одинаковом происхождении материнских пород всех семи изученных разрезов, о сходстве частиц, обладающих адсорбционной или обменной способностью, и об одинаковом распределении в них частиц по степени дисперсности.

Таким образом, тесная зависимость между суммой поглощенных оснований и содержанием в образцах почв (особенно в подпочвенных образцах) частиц менее 1μ может являться методом диагноза происхождения материнских пород почв.

Поступило
6 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. К. Гедройц, Учение о поглотительной способности почв, 1933. ² И. В. Тюрин, Органическое вещество почв, 1937. ³ М. М. Кононова, Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения, 1951.

В. В. ДАНИЛОВА и М. Н. АЛЕКСЕЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗРАСТА ИСКОПАЕМЫХ КОСТЕЙ ПО СОДЕРЖАНИЮ В НИХ ФТОРА

(Представлено академиком А. А. Григорьевым 29 XII 1957)

Настоящая работа является продолжением исследований ископаемых костей животных с целью определения их относительного геологического возраста по содержанию фтора ⁽¹⁾.

Известно, что современная кость представляет собой в основном гидроксилapatит, который в ископаемом состоянии постепенно превращается во фторапатит. Кости, все без исключения, содержат фтор, но концентрация его увеличивается пропорционально геологическому времени. По степени накопления фтора в костях можно судить об их возрасте ^(4, 5).

Для определения относительного геологического возраста ископаемых костей по содержанию фтора В. В. Даниловой был разработан метод, основанный на дистилляции и колориметрическом определении фтора. Рекомендуемый ⁽²⁾ для дистилляции прибор (рис. 1) отличается простотой конструкции, исключает попадание в дистиллят капель кислоты, а также обеспечивает равномерное кипение жидкости и полное выделение фтора в дистиллят.

Для определения фтора необходимы следующие реактивы: а) хлорная кислота (60%-я), б) двуокись кремния, тонко измельченная, в) фтористый натрий, химически чистый, г) азотнокислый цирконий (0,184 г растворяют в 25 мл дистиллированной воды), д) ализаринсульфоновокислый натрий (0,037 г растворяют в 25 мл воды).

Рис. 1. Прибор для дистилляции: 1 — колба для дистилляции емкостью 200 мл, 2 — стеклянный карман для термометра, 3 — стеклянная пробка со шлифом, 4 — холодильник длиной 15 см, 5 — паровичок с дистиллированной водой, 6 — трубка длиной 80 см, 7 — регулятор пара, 8 — трубка для подачи пара

Цирконализариновый индикатор готовится в мерной колбе на 100 мл смешиванием 2,5 мл раствора г) с 2,5 мл раствора д) и 5 мл воды; в полученную смесь прибавляют 50 мл 2 N раствора серной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки и оставляют на 2 часа, после чего индикатор готов к употреблению.

Стандартный раствор фтористого натрия приготавливается растворением 0,2210 г фтористого натрия в дистиллированной воде (1 мл раствора содержит 1 мг фтора — раствор I). Затем соответствующим разведением этого раствора получают концентрацию 0,01 мг фтора в 1 мл (раствор II).

Для колориметрирования готовят шкалу стандартных растворов. В мерные колбочки емкостью 100 мл приливают из микробюретки стандартный раствор II фтористого натрия из расчета 0,2 мг фтора с интервалами 0,01 мг, доводят водой до метки и прибавляют 10 мл индикатора.

Для анализа кость предварительно высушивают при 105° до постоянного веса и после этого сжигают в муфеле при 600—650°. В колбу рис. 1 вносят навеску золы 0,05—0,1 г; приливают 25 мл хлорной кислоты, около 10 мг двуокиси кремния и 100 мл дистиллированной воды. Смесь в колбе перемешивают слабым током воздуха (или пара), подаваемым водоструйным насосом. При нагревании колбы жидкость начинает кипеть при 110°; фтор при этом отгоняется в виде кремнефтористоводородной кислоты. По мере уменьшения количества жидкости в колбе температура повышается до 135°, и дистилляцию заканчивают; колбу охлаждают, прибавляют к оставшейся жидкости дистиллированную воду в объеме собранного дистиллята и снова производят дистилляцию фтора в новый приемник. Таким образом получают второй и третий дистиллят.

В дистилляте фтор определяют колориметрически с цирконализариновым индикатором. Колориметрическое определение фтора основано на обесцвечивании цирконализаринового индикатора фтор-ионом. Окраска индикатора меняется, в зависимости от содержания фтора, от розового до желто-зеленого цвета. Для определения фтора берут 10 мл индикатора и 100 мл исследуемого раствора, смешивают и оставляют на 4 часа (так как окраска развивается медленно), после чего растворы колориметрируют. Аналогичным способом готовят шкалу стандартных растворов.

Колориметрирование производят сравнением испытуемых растворов со шкалой стандартных растворов в особых стеклянных цилиндрах, просматривая растворы сверху вниз на белом фоне.

Применение фотоколориметра не дает надежных результатов II.

Чувствительность метода 10 γ в 100 мл раствора I.

В ископаемых костях определялся фосфор, но содержание его по сравнению с фтором меняется незначительно.

При расчете геологического возраста костей берут отношение фтора к фторapatиту кости по формуле $\frac{[F]}{[P_2O_5] \times 0,0892}$, где: [F] — найденное содержание фтора в кости в процентах; $[P_2O_5]$ — содержание фосфора в кости в процентах; 0,0892 — коэффициент, который выводят из формулы апатита.

Для определения содержания фтора использовали, в частности, кости плейстоценовых млекопитающих, собранные в бассейне р. Вилюя (3).

Полученные результаты (табл. 1) можно разделить на две группы. Первая группа цифр от 0,03 до 0,15 характерна для костных остатков, приуроченных к молодым делювиальным отложениям, покровной суглинисто-песчаной толще и к аллювию низких террас.

Почти все кости этой группы принадлежат представителям верхнепалеолитического комплекса фауны. Исключением является *Bison priscus aff. longicornis*, соответствующий хазарскому фаунистическому комплексу в Европейской части СССР*.

Вторая группа цифр от 0,21 до 0,26 соответствует костным остаткам, происходящим из высоких террас р. Вилюя. Кости принадлежат представителям нижнеплейстоценовой фауны.

Таким образом, содержание фтора в костях четвертичных млекопитающих увеличивается от сравнительно молодой, верхнепалеолитической фауны к более древней нижнечетвертичной.

* Остатки *Bison priscus aff. longicornis*, найденные в отложениях низких террас Вилюя совместно с верхнепалеолитической фауной, в Якутии, по-видимому, имеют несколько иное стратиграфическое значение, чем в Европе.

Таблица 1

№ образца	Наименование	Местонахождение	Возраст	Содержание F, %	Содержание P_2O_5 , %	Отн. фтора к фторapatиту кости	Примечание
754	<i>Rhinoceros antiquitatis</i> (берцовая кость)	Р. Вилуй. Правый берег у пос. Верхне-Вилуйска, из суглинков II террасы	Q_{2-3}	0,11	37,29	0,03	Из мерзлоты. Обогащение фтором, очевидно, не происходило. Колл. Дуброво, 1951 г.
750—138	<i>Bison priscaus diminutus</i> (обломок черепа)	Р. Вилуй у пос. Верхне-Вилуйска. Бечевник под обрывом II террасы	Q_3	0,27	39,01	0,08	
750—121	<i>Bison priscaus aff. longicornis</i> (черепа)	Р. Вилуй. Правый берег в 23 км ниже пристани Лонголох. Под обрывом I террасы	Q_{2-3}	0,20	38,48	0,06	
151	<i>Elphas primigenius</i> (нижняя челюсть)	Р. Вилуй. Правый берег в 23 км ниже пристани Лонголох. Из глин, подстилающих пески I террасы	Q_{2-3}	0,30	34,23	0,10	
111	<i>Bos sp.</i> (берцовая кость)	Р. Вилуй. Бечевник под обрывом III террасы у устья р. Илин-Дьели. Вероятно, из делювиального чехла	Q_3	0,37	35,05	0,12	Коллекция Аэрогеологической экспедиции № 3, 1954 г.
928	<i>Elephas sp.</i> (обломок зуба)	Р. Ханья в 5 км к с.-з. от устья р. Бурустаах на абс. выс. 272 м. Из шурфа с глуб. 0,8 м	Q_{2-3}	0,48	41,11	0,13	
220	<i>Elephas sp.</i> (ребро)	Р. Вилуй. Левый берег в 13 км ниже устья р. Чебыды. Из покровных суглинков	Q_3	0,46	33,59	0,15	
222	<i>Elephas wüsti</i> (зуб)	Р. Вилуй. Левый берег в 4 км выше г. Вилуйска. Из отложений IV террасы	Q_{1-2}	0,7	36,98	0,21	
519	<i>Equus cf. mosbachensis</i>	Р. Вилуй. Левый берег в 30 км выше г. Вилуйска. В осыпи песков IV террасы	Q_{1-2}	0,69	37,97	0,21	
452	<i>Equus cf. mosbachensis</i>	Р. Вилуй. Левый берег в 4 км к югу от пос. Хомустаах. В осыпи на обнажении IV террасы	Q_{1-2}	0,8	37,96	0,23	
184	<i>Rhinoceros mercki</i>	Р. Вилуй. Левый берег близ устья р. Тыалычмы. В осыпи галечников IV террасы	Q_{1-2}	0,85	36,99	0,26	
253	<i>Elephas meridionalis</i>	Р. Вилуй	Q_1	1,91	39,61	0,26	

Весьма важным является выяснение условий, в которых происходило обогащение костного вещества фтором. Очевидно, существует очень много обстоятельств, влияющих на накопление фтора. К ним прежде всего относятся наличие мерзлоты, литолого-петрографический состав вмещающих пород, климатические условия, от которых зависит минерализация грунтовых вод, строение и состав кости и т. д.

Многолетняя мерзлота резко уменьшает, а часто и вовсе исключает накопление фтора в костях. Процессы минерализации в мерзлом мелкоземидут особенно плохо. Это видно на примере анализа кости *Rhinoceros antiquitatis* (образец № 754), извлеченной из мерзлого суглинка II надпойменной террасы р. Вилуй. В этом образце отношение фтора к фторapatиту кости равно 0,03 и очень близко к результатам определения фтора в костях современных животных.

На основании этого анализа можно сделать вывод, что кость *Rhinoceros antiquitatis* находилась в мерзлоте со времени гибели животного.

Следует отметить, что кости, погребенные в грубозернистых осадках — песках и галечниках — при наличии мерзлоты характеризуются несколько более высоким содержанием фтора (образцы №№ 1, 111, 928).

Иногда костный материал суглинков, скованных мерзлотой, также имеет повышенное содержание фтора (образцы №№ 220, 151, 750—138). Это объясняется, вероятно, тем, что осадок подвергался периодическому оттаиванию, во время которого была возможна минерализация. Показатели содержания фтора в костях животных, характерных для отложений второй половины четвертичного периода, в бассейне р. Вилюя не превышают 0,15.

Совершенно иные результаты определения получились при анализах костей животных (образцы №№ 222, 519, 452, 184), происходящих из отложений нижнего плейстоцена.

Отношение фтора к фторapatиту кости для этого материала составляет более 0,2 и постепенно увеличивается от сравнительно молодого *Elephas wüsti* (0,21) к более древнему *Elephas meridionalis* (0,26).

Эти индексы дают основание предполагать, что в течение четвертичного периода, очевидно, в низах плейстоцена существовали условия, благоприятствовавшие обогащению костного вещества фтором.

Сравнение полученных результатов с результатами определения фтора в костях четвертичных животных из других районов СССР представляет существенную трудность, так как накопление фтора в костном материале в разных физико-географических областях протекает с различной интенсивностью. Так, например, содержание фтора в костях *Elephas primigenius* и *Rhinoceros* sp. из-под Новгород-Северского (¹) равно соответственно 0,20 и 0,21. В бассейне Вилюя эти цифры характерны для костных остатков представителей древней четвертичной фауны.

Две кости *Elephas primigenius* с р. Камы имеют отношение фтора к фторapatиту кости 0,20 и 0,21. В обломке челюсти *Elephas trogontherii* из песчаного карьера у пос. Лобня (Московская обл.) отношение фтор/фторapatит составляет 0,18. Таким образом, возникает определенное противоречие: мамонт с Камы оказывается древнее, чем *Elephas trogontherii* из Подмосковья. Можно было бы привести еще примеры сравнения из других районов, но все они указывают на необходимость разработки региональных, эталонных схем определения возраста по фтору для различных палеогеографических провинций.

Произведенное определение относительного возраста костей четвертичных животных дает основание считать, что фторидный метод наряду с другими (геоморфологический, палеонтологический и т. д.) методами может применяться для целей стратиграфии четвертичных отложений.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
13 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Данилова, Бюлл. Ком. по изуч. четвертич. периода, № 8, 88 (1946).
² В. В. Данилова, Тр. Биогеохим. лаб., 7, 76 (1944). ³ М. Н. Алексеев, Бюлл. Ком. по изуч. четвертич. периода, № 21 (1957). ⁴ C. R. Hoskins, C. F. Fryd, J. Appl. Chem., 5, № 2, 85 (1955). ⁵ M. M. Wailaеys, G. Chandron, C. R., 231, № 5, 355 (1950). ⁶ W. W. Lamar, Ind. and Eng. Chem., 13, № 12 (1941)

Р. Г. ЦАНЕВ и А. Л. ШАБАДАШ

**КАЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РИБОНУКЛЕОПРОТЕИДОВ
ПРИ ПОВРЕЖДЕНИИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ФИБРОБЛАСТОВ И
ЭПИТЕЛИЯ КОЖИ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 30 I 1958)

Современная цитохимия использует анализ нуклеопротеидов для характеристики биологической реактивности клеток (¹⁻³). Однако в большинстве случаев учет осуществляется односторонне, на основе одних количественных показателей — расходования или увеличения рибонуклеопротеидов (РНП) или дезоксирибонуклеопротеидов (ДНП) (^{1, 4, 5}). Такая оценка пригодна лишь для сравнения крайних ситуаций, т. е. для сопоставления исходного уровня «нормы» и результатов длительных превращений, приводящих в конце концов к существенным количественным изменениям компонентов клеток. В наших предыдущих работах было показано, что функциональные фазовые состояния клеток отчетливее выявляются качественными особенностями РНП и ДНП, существо которых позволяет глубже понять динамику внутриклеточной перестройки, чем привычные признаки увеличения или уменьшения вещества (^{3, 6}).

Наше исследование имело целью обнаружение изменений цитоплазматических РНП в фибробластах и эпителиальных клетках кожи при механической травме и последующей регенерации тканей. Гистохимические показатели дифференциальной реактивности клеток в этих случаях известны лишь в самых общих чертах. В наших опытах установлено, что при повреждении и при регенерации базофилия цитоплазмы исследуемых клеток повышается, что соответствует имеющимся в литературе наблюдениям (^{1, 7}). Но усиление базофилии является комплексным процессом, который в одних случаях выражает качественные изменения РНП, а в других — увеличение количества РНП. Общепринятая методика окрашивания метиловым зеленым и пиронином по Унна — Паппенгайму (в том числе, в модификациях Курника, Тафта и др.) не позволяет разграничить различные состояния РНП; интенсивность окрашивания нельзя расценивать однозначно как следствие увеличения количества РНП (и ДНП). Связывание основных красителей обуславливается наличием свободных фосфорнокислых групп в нуклеопротеидах (а в обычных белках — карбоксильных групп), количество которых зависит не только от валового содержания РНП и ДНП, но и от степени их полимеризации и комплексообразования с другими белками (или органическими и неорганическими катионами).

Поэтому было важно использовать не только количественные показатели (как общий уровень базофилии), но и качественные (например, степень диссоциации фосфатных групп), которые характеризовали бы особенности и различия РНП. В этом отношении особый интерес представляет предложенный одним из нас (Шабашем) метод дифференциального выявления РНП отдельных клеточных структур путем окрашивания срезов при различном pH (³), который дает возможность не только определить, в каких конкретных

микроструктурах клетки локализована РНК, но и одновременно вскрыть физико-химические различия РНП.

Опыты были проведены на белых крысах. На спине животных вырезался участок кожи (диаметром около 5 мм). Рана вместе с окружающей кожей фиксировалась на 3—5 день регенерации фиксатором Шабдаша (алкоголь 96° 100 г, азотнокислая медь 1,8 г, азотнокислый кальций 0,9 г; перед употреблением добавляют формалин 40% 10 г). В этот срок уже имеется молодая грануляционная ткань и хорошо выражена регенерация эпидермиса. Парафиновые срезы окрашивались по методу Шабдаша ⁽³⁾ в буферных растворах метиленовой синей. Применялись ацетатные и цитратные буферы с рН 2,2; 3,0; 3,5; 3,8; 4,0; 4,3; 4,6; 4,9 и 5,5.

В одном и том же срезе мы имели возможность сравнивать клетки, находящиеся в трех различных состояниях: 1) нормальные клетки эпидермиса и фибробластов кожи; 2) клетки регенерирующего эпидермиса и фибробласты грануляционной ткани и 3) фибробласты и клетки эпидермиса, механически поврежденные при нанесении раны; травмированные фибробласты и клетки эпидермиса находятся в большом количестве в самом поверхностном слое грануляционной ткани, образуя часть раневой корки.

При сопоставлении препаратов, окрашенных в растворах с различным рН (от 2,2 до 5,5), отмечается следующая общая закономерность для всех клеток: при низком рН клетки почти не сорбируют краситель, видно лишь чуть заметное диффузное окрашивание. При повышении рН (при вполне определенном его значении) начинается ясное, а затем и резкое окрашивание клеточных гранул, которые, по данным Шабдаша, соответствуют рибонуклеопротеидному остову клеточных митохондрий. Темноокрашенные митохондрии хорошо видны лишь в ограниченном интервале рН, так как при дальнейшем повышении рН наблюдается усиление диффузного закрашивания всей цитоплазмы. Разница между нормальными, регенерирующими и поврежденными клетками морфологически проявляется в изменении размеров митохондрий. В поврежденных клетках гранулы крупнее, что является, по-видимому, результатом слияния отдельных более мелких зерен, так как общее их количество уменьшается. Отдельные крупные митохондрии можно обнаружить и в фибробластах грануляционной ткани. В нормальном эпидермисе и в нормальных фибробластах обнаруживаются только мелкие гранулы, которые окрашиваются несколько слабее.

Основные отличия, однако, выражаются различными значениями рН среды, при которых окрашиваются как митохондрии, так и цитоплазма нормальных, регенерирующих и поврежденных клеток (рис. 1).

Н о р м а л ь н ы е фибробласты фактически не выявляются до рН 3,8—заметно лишь слабое диффузное окрашивание всей цитоплазмы. При рН 4,0 во многих фибробластах становятся заметными гранулы. Повышение рН до 4,3 приводит к отчетливому окрашиванию митохондрий. При рН 4,6 митохондрии резко выделяются на бледном фоне цитоплазмы. Дальнейшее повышение рН до 4,9 связано с резкой диффузной закрашкой всей цитоплазмы, особенно интенсивной при рН 5,5.

Р е г е н е р и р у ю щ и е фибробласты не окрашиваются при рН 2,2 и 2,8. При рН 3,0 можно в некоторых клетках видеть ясно окрашенные единичные довольно крупные зерна. Резкое окрашивание митохондрий начинается сразу при рН 3,5. При рН 4,0 начинается диффузное прокрашивание всей цитоплазмы, которое усиливается при рН 4,3 и выше.

В поврежденных фибробластах, как правило, при рН 2,2 уже окрашены отдельные крупные зерна. Резкое выявление гранул начинается при рН 3,0, а при рН 3,5 возникает уже интенсивное диффузное окрашивание всей цитоплазмы.

Анализ этих данных позволяет заключить, что закисление РНП в митохондриях до рН 2,2 влечет за собой необратимые повреждения этих ферментных центров клетки, так как рН свободной рибонуклеиновой кислоты равен (или близок) 2,0 ⁽⁸⁾. Следовательно, окраска гранул при этом значении рН

свидетельствует о значительном распаде комплекса РНК и белков. Повреждения митохондрий неизбежно влекут за собой дегенерацию клеток, действительно происходящую в различные сроки. Таким образом, используемые нами индикаторы физико-химического состояния РНП отчетливо характеризуют пределы физиологических, обратимых (сдвиг изо-точки до рН 3,2—3,0) и патологических, дегенеративных (сдвиг до рН 2,2—2,0) превращений; они являются прогностическим признаком будущей судьбы клеток.

Для эпидермиса наблюдается такая же закономерность, только величины рН, при которых начинается окрашивание для всех клеток — нормальных, регенерирующих и поврежденных, — смещены к более кислым значениям,

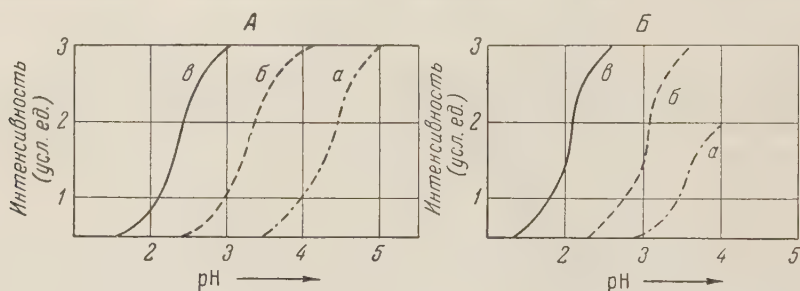


Рис. 2. Кривые интенсивности сорбции красителей фибробластами (А) и эпителиальными клетками (Б) кожи. а — норма, б — регенерация, в — повреждение

чем для фибробластов. Если слабую степень сорбции красителя условно принять за 1, хорошую — за 2 и интенсивную — за 3, то процесс окрашивания митохондрий можно графически представить в следующем виде (рис. 2).

Как это следует из теории (см. ⁽⁹⁾), зависимость окрашивания от рН может быть представлена S-образной кривой. При постоянной концентрации краски и ионов буфера рН точки перегиба кривой зависят от степени диссоциации групп, связывающих краситель ⁽¹⁰⁾. Смещение этой точки, следовательно, говорит об изменении физико-химических свойств РНП. Данные настоящих опытов свидетельствуют, как это хорошо видно на графике, о том, что характерная для количества свободных, диссоциированных фосфатных групп РНП точка перегиба зависит как от вида ткани, так и от ее физиологического или патологического состояния.

Средние значения рН нулевой точки кривой окрашивания РНП митохондрий

	Норма	Регенерация	Повреждение
Эпидермис	3,5	3,0	2,0
Фибробласты	4,3	3,3	2,3

Сильное смещение точки перегиба при повреждении говорит об увеличении диссоциации фосфатных групп РНК, что коррелирует с нашими прежними данными об освобождении этих групп при повреждении. Аналогичное, хотя количественно меньшее смещение этой точки происходит и при регенерации.

Следует отметить, что наряду с отчетливым выявлением по методу А. Л. Шабаша изменений физико-химических свойств РНП в цитоплазме и ее органоидах, мы констатировали в наших препаратах исключительно четкое обнаружение профазы ядер; как известно, ранняя профаза нелегко определяется по одним морфологическим признакам; учет рН среды окрашивания, сдвиг оптимальных условий выявления хроматиновых структур ядра в кислую сторону и контрастное выявление формирующейся нити позволили нам установить гораздо большее количество вступающих в митоз клеток, чем это было видно на срезах, окрашенных различными другими методами. Яркая окраска хроматиновых нитей в профазе обусловлена, очевидно, прогрес-

Норма

Регенерация

Повреждение

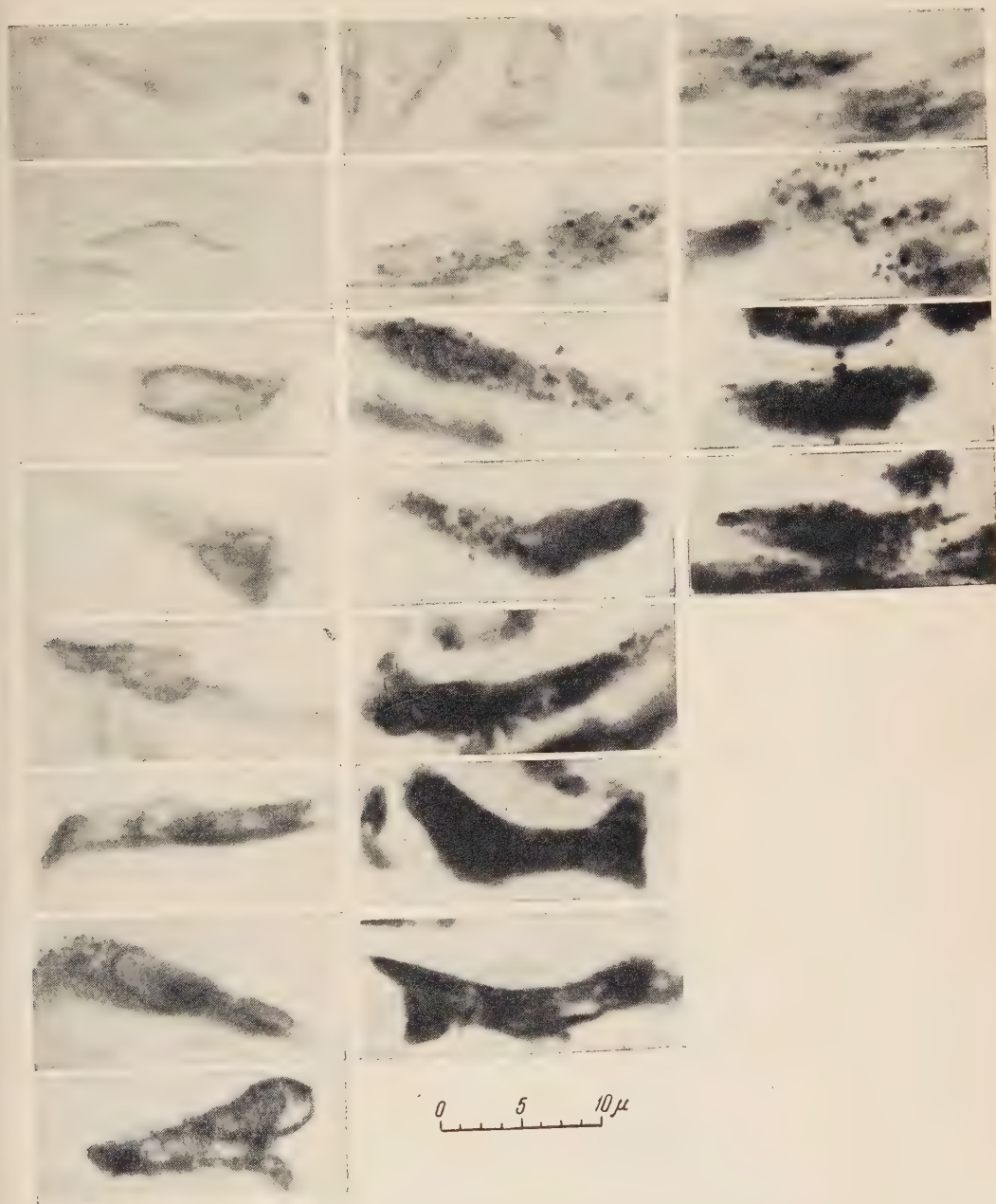


Рис. 1. Окрашивание митохондрий и цитоплазмы фибробластов при различных значениях рН растворов. Увеличение в 1300 раз

сирующим высвобождением ДНК из связи с гистонами, аналогично парциальному отщеплению РНК от белков, описанному выше.

Сопоставляя наши препараты со срезами тех же объектов, окрашенных по Унна — Паппенгайму (с контролем обеих серий рибонуклеазой по Браше), мы убедились, что широко распространенное мнение о пропорциональности интенсивности окрашивания валовому количеству РНК в клетке не подтверждается фактами. Выявляемая пиронином (в стандартных условиях существующей рецептуры) базофилия цитоплазмы и ядрышка позволяет судить лишь о топографии распределения РНП в клетке, и то — в самом общем виде. Новый гистохимический метод уточняет физико-химическую характеристику РНП, в частности степень «блокады» фосфатных групп, и в то же время повышает цитологическую четкость картины, приурочивая реактивность РНП к конкретным клеточным структурам; в поврежденных клетках гидролиз фосфатных групп происходит намного быстрее, чем в интактных ⁽²⁾. Следовательно, отношение количества РНП к наличию свободных фосфатных групп является наиболее объективным мерилем биологических превращений активных структур в цитоплазме и ядрышке (индекс лабильности нуклеопро-теидов).

Наш материал демонстрирует возможность вскрытия качественного своеобразия РНП в клеточных органоидах при различных физиологических и патологических состояниях путем окрашивания основным красителем при дифференцированном рН раствора. Цитохимические результаты дублируются важными диагностическими признаками, характеризующими особенности нормальных, травмированных и регенерирующих фибробластов и эпителиальных клеток, которые неоднократно постулировались, но до сего времени не были конкретно обнаружены. Представленные данные, как нам кажется, приближают возможность экспериментального управления процессами перестройки важных клеточных образований в условиях измененной жизне-деятельности.

Институт биофизики
Академии наук СССР

Поступило
24 I 1958

Институт морфологии
Болгарской Академии наук
София

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Brachet, *Le rôle des acides nucléiques dans la vie de la cellule et de l'embryon*, Paris, 1952. ² Р. Г. Цанев, Изв. на биол. Инст. болгарск. Акад. наук, **2**, 213 (1951). ³ А. Л. Шабаш, ДАН, **91**, 405 (1953); **114**, 658 (1957); Вопросы биохимии нервной деятельности, Киев, 1957. ⁴ Н. Nydén, *Embr. exp. Morphol.*, **1**, 212 (1953). ⁵ В. Я. Бродский, Усп. совр. биол., **42**, 87 (1956). ⁶ А. Л. Шабаш, Тез. докл. Всесоюзн. конфер. по радиобиологии. Изд. АН СССР 1957, стр. 46. ⁷ В. В. Кедровский, Усп. совр. биол., **31**, 38 (1951). ⁸ D. Jordan, *Progr. Biophys. and biophys. Chem.*, **2**, 51 (1951). ⁹ M. Singer, *Intern. Rev. Cytol.*, **1**, 211 (1952). ¹⁰ Р. Г. Цанев, Изв. на биол. Инст. болгарск. Акад. наук, **1**, 342 (1950)

А. К. ГЕЙНРИХ

О ПИТАНИИ МОРСКИХ КОПЕПОД В ТРОПИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком А. Л. Григорьевым 18 X 1957)

Пищевые связи в пелагиали тропической области океана совершенно не изучены. Рядом авторов (^{2, 8, 9}) отмечено, что в тропической области копеподы составляют значительную часть планктона, следовательно они важны как звено пищевой цепи пелагиали. А. Гарди и Е. Гюнтером (⁴) было высказано предположение, что в тропической области роль фитопланктона, как первичного продуцента, переходит в значительной мере к симбиотическим водорослям, связанным с радиоляриями и фораминиферами. Животные, в частности копеподы, должны в таком случае питаться этими последними группами. Л. А. Пономарева и К. В. Беклемишев (³) считают, что ввиду преобладания копепод мелкого размера в тропических водах основной пищей для тропического зоопланктона должны служить наннопланктонные водоросли: кокколитины и мелкие перидиниевые.

Фактические данные по питанию тропических копепод отсутствуют. Нами исследовалось питание* копепод в течении Курисио (в удаленных от берега районах). Материал был собран в сентябре — октябре 1955 г. на экспедиционном судне «Витязь». Вскрыто 63 кишечника 22 видов копепод, принадлежащих к различным родам и семействам. Изучались старшие копеподиты и взрослые особи наиболее многочисленных и часто встречающихся видов.

Изученные копеподы принадлежали к разным размерным группам. По данным трех станций в этих районах по биомассе преобладали (табл. 1) копеподы** длиной 1—2 мм; несколько меньше копепод 0,5—0,9 мм. Среди взрослых Calanoida самыми важными являются рачки с размерами 0,91—0,99 и 2—2,9 мм.

Таблица 1
Относительное значение разных размерных групп копепод по биомассе (в процентах)

	менее 0,5 мм	0,5—0,9 мм	0,91—1,99 мм	2—2,9 мм	3—3,9 мм	4—4,9 мм	Всего
Copepoda	9,5	28,2	47,9	9,8	4,4	0,2	100
Calanoida (ad. + juv.)	10,1	21,3	46,0	15,1	7,1	0,4	100
Calanoida ad.	0	5,1	37,1	35,8	19,7	2,3	100

Из пробы выбирались рачки, в кишечниках которых была заметна пища. Кишечник извлекался, накрывался покровным стеклом и рассматривался

* Пользуюсь случаем, чтобы выразить свою благодарность проф. П. И. Усачеву и Г. И. Семиной за помощь при определении водорослей.

** Роды Sapphirina и Coripia не учтены, но их значение невелико, численно среди них преобладают особи свыше 3 мм длиной.

под микроскопом при большом увеличении с иммерсией. Рачков с пищей в кишечниках в нашем материале на дневной станции было 1—8% (в разных пробах), а на ночной 8—13%. В умеренной области в период вегетации фитопланктона ⁽¹⁰⁾ отмечалось до 80% копепод с пищей в кишечниках (у отдельных видов 100%), причем известно ⁽¹⁰⁾, что при уменьшении количества фитопланктона относительно меньше копепод имеет в кишечниках пищу. Средним за год, по-видимому, приходится считать 50% ⁽¹⁾. Малое число копепод с пищей в кишечниках в тропической области, очевидно, связано с малым обилием фитопланктона.

Таблица 2

Содержимое кишечников копепод *

Вид	Число исследованных кишечников	Coccolithophoridae	Silicoflagellata	Диатомеи, пор,		Peridinea	Неоформленная зеленая масса	Tintinnoinae	Foraminifera	Foraminifera, Tintinninoidea, Radiolaria (мелкие обломки)	Бесцветные иглы длиной 40—20 μ (Radiolaria?)	Crustacea
				Pennates	Centrales							
<i>Calanus tenuicornis</i> ♀, 1,8 мм	4	×	+	×	×		+	+				
<i>Eucalanus subtenuis</i> V, 2,4 мм	2	×	+	+	+		×		+	+		
» » IV, 2,1 мм	1						×					+
<i>E. attenuatus</i> ♀, 3,5 мм	4	×	×	×	+	+			+	+		
» » IV, 2,5 мм	3	×	+	×	+		×			+		
<i>Calocalanus pavo</i> ♀, 0,9 мм	5	×	×	×	+		×			+		
<i>C. plumulosus</i> ♀, 0,9 мм	5	+	+	+	+		×				+	
<i>Euaetideus giesbrechti</i> ♀, 1,5 мм	3	×	+	×	+		×	+		+		
<i>E. giesbrechti</i> V, 1,2 мм	2	+	+	+	+		×			+		
<i>Pleuromamma xiphias</i> ♀, 4 мм	1	+	+	×	+		×			+	+	
<i>P. xiphias</i> V, V, 2,9 мм	3	+	×	×	+		×	+	+	+	+	+
<i>P. quadrangulata</i> ♂, 4 мм	1	+	+	×	+	+	+					
<i>P. gracilis</i> ♀, 1,8 мм	1			×	+		×				+	+
<i>Lucicutia flavicornis</i> ♀, 1,5 мм	1	+		+			×					
<i>Acrocalanus longicornis</i> ♀, 1,1 мм	1	×	+					+				
<i>Microsetella rosea</i> , 0,6 мм	5	×					×				+	
<i>Oncaea conifera</i> , 0,9 мм	2	×		+			×					
<i>Mecynocera clausi</i> , 0,9 мм	2						×					
<i>Lubbockia squillimana</i> , 1,5 мм	2						×					
<i>Copilia quadrata</i> 3 мм	2				+		×				×	
<i>Gaetanus minor</i> ♀, 1,9 мм	1	+		+	+		×				×	
<i>Euchaeta concinna</i> ♀, 2,5 мм	2										×	
<i>Scottocalanus securifrons</i> ♀, 3,7 мм	1	+	+	+			×			+		×
<i>Haloptilus longicornis</i> ♀, 2,2 мм	1		+				×	+			×	
<i>H. plumosus</i> IV, V, ♀, 2; 2,7; 3,2 мм	4						×				×	
<i>H. oxycephalus</i> , V, 2,3 мм	3				+		×		+		×	
» » IV, 1,7 мм	1						×				+	

* + наличие, × важнейший компонент.

Как видно из табл. 2, почти у всех копепод среди важнейших компонентов пищи находится неоформленная зеленая, иногда желтоватая масса. В какой-то мере она может быть содержимым клеток съеденных водорослей;

возможно также, что это отфильтрованный детрит (иногда окраска была бурая или, как у *Copilia*, красная); не исключено и происхождение ее из заглоченных голых жгутиконосцев. Часто в ней находились зеленые шары (до 7—10 μ диаметром), может быть являвшиеся хроматофорами водорослей.

Среди изученных копепоидов намечаются три группы, отличающиеся составом пищи. К I группе относятся копепоиды, у которых кроме неоформленной зеленой массы важнейшими компонентами пищи являются *Coccolithophoridae* и диатомеи пор. *Pennales*. У *Eucalanus attenuatus*, *Calocalanus pax* и *Pleuromamma xiphioides* вместе с вышеуказанными группами важны также и *Silicoflagellata*, а у *Calanus tenuicornis* диатомеи пор. *Centrales*. Компоненты животного питания (*Tintinninoidea*, *Foraminifera*, *Radiolaria*, *Graptostoea*) у этих видов встречаются, но значение их значительно меньше. Группы копепоидов с питанием такого типа включает представители сем. *Calanidae*, *Eucalanidae*, *Paracalanidae*, *Aetideidae*, *Metridiidae*, *Lucicutidae*, *Ectinosomidae* и *Oncaidae*. У сравнительно мелких рачков: *Acrocalanus gracilis*, *Microsetella rosea*, *Oncaea conifera* — в кишечнике преобладают только неоформленная зеленая масса и кокколитины, а представители других определенных водорослей или отсутствуют в пище или не имеют большого значения.

Следующие два вида: *Mesocyclops clausi* и *Lubbockia squillimana* — должны быть отнесены ко II группе. В кишечниках этих рачков ничего не обнаружено, кроме неоформленной зеленой массы.

У следующих семи видов, кроме неоформленной зеленой массы, важнейшими компонентами содержимого кишечника оказались бесцветные иглы длиной 10—20 μ и диаметром 0,3—1,5 μ , предположительно остатки радиоларий. К этой группе относятся *Gaetanus minor*, *Euchaeta concinna*, *Scutocalanus securifrons*, *Copilia quadrata* и три вида *Haloptilus*. Нами отмечалось уже (²), что в тропиках значение (по биомассе) копепоидов, принадлежащих к хищным семействам *Euchaetidae*, *Candaciidae*, *Heterorhabdidae* и *Augaptilidae*, возрастает по сравнению с умеренными широтами. У одного и того же рода *Euchaeta* в умеренной области и в тропической пища оказалась очень различной. *E. porvegica* в северной Атлантике питается (⁶) почти исключительно рачками *Calanus finmarchicus*, а *E. concinna*, по нашему материалу — радиолариями.

Отдельные компоненты пищи находились в кишечниках в следующем виде.

Coccolithophoridae, как правило, были не в виде целых организмов, а в виде разрозненных кокколитов, но встречены и целые кокколитины, диаметром от 8 до 17 μ .

Silicoflagellata также чаще встречались в виде обломков разного размера, но в кишечниках крупных рачков обнаружены почти неповрежденные скелеты *Dictyocha*, длиной от 21 до 35 μ .

Диатомеи пор. *Pennales* встречались как в виде целых створок, так и в виде обломков. В кишечниках более крупных копепоидов и то и другое встречается. У копепоидов размером до 1 мм во всех исследованных кишечниках встречены 21 створка диатомей длиной менее 11 μ и 7 — длиной от 10 до 25 μ ; у копепоидов от 1 до 2 мм тоже больше было диатомей, имеющих в длину менее 11 μ , чем более крупных. Такие мелкие диатомеи почти не встречаются в пище копепоидов умеренных широт (⁷), что может быть связано отчасти с малым количеством их в море, отчасти с преобладанием там сравнительно крупных копепоидов. У копепоидов от 3 до 4 мм в нашем материале встречены 17 створок диатомей менее 10 μ и 36 створок длиной от 10 до 25 μ . Кроме того, встречены створки от 25 до 70 μ длиной, отсутствовавшие у рачков меньшего размера, и один раз пеннато размером 265 \times 13 μ . Вместе с тем мелкие рачки поедают и более крупных диатомей, разламывая при этом их створки. Так, у рачков мельче 1 мм встречены обломки пеннат длиной до 40 μ , у рачков длиной 1—2 мм были многочисленные обломки пеннат размером

от менее 11 до 50 μ и единично встречаются еще более крупные обломки (до 130 μ). У рачков 2—3 мм было много обломков от 50 до 100 μ .

Диадомеи пор. *Centrales* были в кишечниках в меньшем количестве. Они тоже только иногда представлены целыми створками, а чаще обломками. Целые створки имели диаметр от 10 до 28 μ . Величина обломков у копепод до 1 мм не превышала 15 μ , а у более крупных достигала 130 μ . У крупных рачков найдены обломки крупных *Coscinodiscus*, щетинки *Chaetoceros*, обломок (около $\frac{1}{3}$ окружности) *Planktoniella sol*, остатки *Rhizosolenia*.

У *Pleuromamma quadrangulata* и *Eucalanus attenuatus* обнаружено по обломку перидинии размерами 25 \times 24 и 20 \times 84 μ . Обнаруженные у некоторых видов тинтиниды имели размеры 50 \times 60 μ . Встречено только по одному экземпляру в кишечнике.

У некоторых рачков в пище обнаружены фораминиферы. Целых экземпляров размером от 30 до 45 μ встречалось не более 2—3 в кишечнике. Иногда встречались обломки, происхождение которых было неясным — от фораминифер, тинтинид или от радиолярий. Количество фораминифер, тинтинид и радиолярий меньше, чем кокколитин, *Silicoflagellata* и диадомей.

У *Calocalanus pavo* в одном кишечнике были обнаружены три стрекательные капсулы *Coelenterata* длиной 21 и 36 μ .

У шести видов сравнительно крупных копепод встречены остатки рачков (мандибулы, части ножек, в одном случае фурка с анальным сегментом, щетинки).

Таким образом, свободный фитопланктон имеет большое значение в пищевой цепи пелагиали тропиков. В тропической области, в отличие от умеренной, растительноядными копеподами кроме диадомей используются в значительной мере *Coccolithophoridae* и *Silicoflagellata*. По данным Г. Ломанна (⁵), в экваториальной области Атлантического океана кокколитины составляют 40—50% общей численности центрифужного планктона (вдали от берегов). Увеличение значения этой группы в тропическом планктоне и вместе с тем уменьшение абсолютного числа диадомей по сравнению с умеренными широтами вызвало интенсивное использование ее копеподами. Продолжается и использование диадомей. При этом в отличие от умеренных широт кроме сравнительно крупных используются и очень мелкие (менее 11 μ длиной) диадомей.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
16 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Беклемишев, Зоол. журн., **33**, № 6 (1954). ² А. К. Гейнрих, ДАН, **118**, № 6 (1957). ³ Л. А. Пономарева, К. В. Беклемишев, ДАН, **109**, № 4 (1956). ⁴ A. C. Hardy, E. R. Gunther, Disc. Rep., **11**, p. 1—285 (1935). ⁵ H. Lohmann, Arch. Biontologie, **4**, № 3 (1920). ⁶ A. G. Lowndes, Proc. Zool. Soc. London, part 3, 687 (1935). ⁷ S. M. Marshall, A. P. Orr, J. Mar. Biol. Ass., **34**, № 3 (1955). ⁸ R. Marumo, Oceanogr. Mag., **6**, № 2 (1954). ⁹ F. S. Russell, J. S. Colman, Sci. Rep. Gr. Bar. Reef. Exp., **2**, № 6 (1934). ¹⁰ R. S. Wimpenny, J. Cons. Intern. perm. pour l'expl. de la mer, **13**, № 3 (1938).

Д. М. ГУСЕЙНОВ

СТИМУЛЯТОР НЕФТЯНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 20 XII 1957)

Рядом работ, проводившихся начиная с 1940 г., было показано, что под влиянием внесения пород и отходов, содержащих органические вещества нефтяного происхождения, урожайность сельскохозяйственных культур повышается (^{4, 11, 16}). Большой практический и теоретический интерес представляют многочисленные опыты, проведенные в Институте почвоведения и агрохимии Академии наук АзербССР и показавшие повышение урожайности сельскохозяйственных культур под влиянием местного внесения в почву в смеси с минеральными удобрениями малых доз ископаемых пород, содержащих органические вещества нефтяного происхождения (кислый гудрон, отработанный гумбрин, щелочные отбросы, битуминозные породы и горючие сланцы) (^{3-5, 8, 10, 11}).

Причинами положительного влияния пород, отходов и удобрений, содержащих органические вещества нефтяного происхождения, являются в основном изменения микробиологических процессов, увеличение усвояемых форм фосфора и азота в почве, усиление поступления в растения питательных веществ и, возможно, частично органических соединений, которые участвуют в процессах обмена веществ и усиливают физиологические и биохимические процессы.

Необходимо было выяснить, какие именно из органических соединений нефтяного происхождения являются причиной стимуляции роста и развития растений и микроорганизмов. Для этого мы в 1950 г. выделили из отходов нефтяной промышленности содержащиеся в них в больших количествах щелочнорастворимые соединения и изучали действие этих соединений на рост и развитие растений. При обработке водными растворами едкого натра эти соединения содержат в основном соли нафтенновых кислот и минеральные масла.

В нефтяной промышленности выделяемые при обработке щелочных отбросов минеральными кислотами нафтенновые кислоты называют асидолом. С. С. Наметкин (¹) указывал, что природные нафтенновые кислоты являются типичными карбоновыми кислотами. Нафтенновые кислоты легко вступают в реакции со щелочами, образуя соответствующие соли.

Из солей нафтенновых кислот наибольший интерес представляют натриевые соли, которые легко растворяются в воде и спирте и трудно растворяются в легких нефтяных дистиллатах. Щелочно-земельные соли нафтенновых кислот труднорастворимы в воде, остальные соли в воде не растворяются (¹⁵).

Применявшиеся нами нафтенновые кислоты, полученные из керосиновой фракции нефти, имели кислотное число 249, удельный вес 0,9736, средний молекулярный вес 208,7, что соответствует химической формуле $C_{13}H_{24}O_2$.

Начиная с 1950 г. в лабораторных, вегетационных и полевых условиях получены положительные результаты влияния ростового стимулятора

ефтяного происхождения (натриевые соли нафтенowych кислот) на рост, азвипте и повышение урожайности сельскохозяйственных культур (6, 7, 9). Опыты, проведенные в лабораторных условиях, показали, что лабые растворы ростового стимулятора нефтяного происхождения значительно усиливают развитие корневой системы культурных растений (7). Опыты с применением ростового стимулятора нефтяного происхождения показали усиление роста и развития сеянцев многолетних насаждений (12). Показано также положительное влияние стимулятора на развитие азотобактера, а также на антибиотическую активность плесневых и лучистых грибов (8, 13, 14). Количество клеток азотобактера под влиянием стимулятора (0,0005 % от веса почвы) увеличивалось в 4 раза по сравнению с контролем.

Таблица 1

Влияние ростового стимулятора нефтяного происхождения на урожай капусты и томатов. Вегетационный опыт (урожай в граммах на сосуд)

Схема опыта	Удобрения внесены под растения		Удобрения смешивались с почвой	
	капуста	томаты	капуста	томаты
Контроль	547	223	547	223
Р. с.*	897 (+64%)	293 (+31%)	803 (+47%)	277 (+24%)
НРК	677	301	753	298
НРК+р. с.*	1053 (+56%)	534 (+78%)	950 (+26%)	413 (+39%)
m_D	± 52	$\pm 16,5$	± 58	$\pm 18,6$

* Р. с. — ростовой стимулятор внесен из расчета 12,5 мг (0,25% раствор) на сосуд (на 30 кг почвы).

Таблица

Влияние ростового стимулятора нефтяного происхождения на урожай капусты и томатов. Полевые опыты (урожай в ц/га)

Схема опыта	Болотная почва (Ленкорань)		Луговые почвы (Хачмас)	
	1955 г.	1956 г.	1955 г.	1956 г.
Томаты				
Контроль	168,6	175	165,6	160
Р. с. 56 г/га	224,0 (+33%)	225 (+29%)	215,1 (+30%)	228 (+42%)
Р. с. 280 г/га	203,4 (+20%)	216 (+23%)	187,2 (+13%)	214 (+33%)
НР	243,7	235	263,4	267
НР+р. с. 56 г/га	315,0 (+29%)	312 (+33%)	370,6 (+40%)	368 (+38%)
НР+р. с. 280 г/га	285,2 (+17%)	307 (+31%)	299,8 (+14%)	366 (+37%)
m_D	$\pm 4,7$	$\pm 4,6$	$\pm 4,6$	$\pm 5,9$
Капуста				
Контроль	151,0	150,0	189,5	189,0
Р. с. 56 г/га	200,6 (+33%)	196,6 (+31%)	207,8 (+10%)	203,5 (+8%)
Р. с. 280 г/га	192,0 (+27%)	188,0 (+25%)	202,3 (+7%)	199,6 (+6%)
НР	182,0	184,6	200,0	201,6
НР+р. с. 56 г/га	260,0 (+43%)	252,0 (+37%)	276,8 (+38%)	273,5 (+36%)
НР+р. с. 280 г/га	250,0 (+37%)	244,0 (+33%)	263,1 (+32%)	261,5 (+30%)
m_D	$\pm 11,9$	$\pm 4,4$	$\pm 5,0$	$\pm 4,7$

В табл. 1 и 2 приводятся результаты опытов, проведенных в условиях вегетационного домика и в полевых условиях. Повторность опытов 3-кратная. Площадь учетных делянок 50 м². Для закладки вегетационных опытов была взята сероземно-луговая почва. Стимулирующие рост вещества как в вегетационных, так и в полевых опытах смешивались с минеральными удобрениями (9).

Как видно из приведенных данных, урожай капусты и томатов под влиянием внесения ростового стимулятора нефтяного происхождения (р. с.) значительно повышается.

Деляночные полевые опыты показали, что смачивание семян хлопчатника и чины слабым раствором (0,005%) ростового стимулятора перед посевом в течение 2 час. повышает урожай хлопка-сырца на 3,2 ц, а зеленой массы чины — на 67 ц/га (², ⁶). В производственных опытах, проведенных в Алибайрамлинском и Кюрдамирском районах АзербССР, смачивание семян хлопчатника 0,005% раствором ростового стимулятора в течение 2 час. увеличивало урожай хлопка-сырца на 3,0 и 4,1 ц/га по сравнению с контролем.

Институт почвоведения и агрохимии
Академии наук АзербССР

Поступило
28 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Наметкин, Химия нефти, Изв. АН СССР, 1939, стр. 245. ² Р. Н. Баграмов, Докл. АН АзербССР, 13, № 5, 123 (1957). ³ Д. М. Гусейнов, Удобрения из отходов нефтяной промышленности, Баку, 1949. ⁴ Д. М. Гусейнов, Применение отработанного гумрина в целях повышения урожайности сельскохозяйственных культур Баку, 1951. ⁵ Д. М. Гусейнов, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1, 92 (1945). ⁶ Д. М. Гусейнов, Применение ископаемых органических веществ в целях повышения урожайности сельскохозяйственных культур, Баку, 1957. ⁷ Д. М. Гусейнов, Н. Н. Едигарова, Г. С. Касимова, Физиол. раст., 3, в. 2, 149 (1956). ⁸ Д. М. Гусейнов, А. А. Гусейнов, Докл. АН АзербССР, 11, № 2, 123 (1956). ⁹ Д. М. Гусейнов, Ш. Д. Асадов, А. Ю. Алиев, Докл. АН АзербССР, 12, № 2, 123 (1956). ¹⁰ Д. М. Гусейнов, Ш. Д. Асадов, А. Ю. Алиев, Докл. АН АзербССР, 12, № 4, 279 (1956). ¹¹ Б. З. Гусейнов, Докл. АН АзербССР, 12, № 7, 519 (1956). ¹² А. Н. Гюльяхмедов, Докл. АН АзербССР, 12, № 4, 427 (1956). ¹³ Г. С. Касимова, Уч. зап. Азерб. гос. унив., № 3 (1956). ¹⁴ Г. С. Касимова, Докл. АН АзербССР, 12, № 9, 655 (1956). ¹⁵ Б. М. Рыбаков, Нафтенные кислоты, 1948. ¹⁶ В. Д. Михайлов, Докл. АН УзбССР, № 2, 1 (1951).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. М. ПРИХОДЬКО

**РАЗВИТИЕ ЛИСТОВОГО АППАРАТА И ПРОДУКТИВНОСТЬ
СВЕКЛОВИЧНОГО РАСТЕНИЯ ПРИ ОБЫЧНОЙ И УВЕЛИЧЕННОЙ
ПЛОЩАДИ ПИТАНИЯ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 I 1958)

Ход нарастания и размеры листового аппарата в значительной мере определяют величину урожая⁽⁷⁾. Роль листового аппарата в создании урожая сахарной свеклы показана в работах ряда авторов^(1-6, 8, 9). Однако эти работы, за исключением выполненной в последнее время Д. Л. Фрадкиной⁽⁹⁾, в условиях Латвии, не касались вопроса о том, как влияет на развитие листового аппарата и создание урожая сахарной свеклы форма площади питания и густота размещения растений. В связи с широким производственным испытанием и частичным внедрением в производство квадратно-гнездового и квадратного возделывания сахарной свеклы этот вопрос представляет большой интерес. Ниже излагаются результаты подобного исследования, проведенного в 1955—1957 гг. на опытном поле Харьковского сельскохозяйственного института в 25 км восточнее Харькова на черноземных почвах.

В 1955 г. в опыте был один сорт урожайного направления Р-06; в 1956 и 1957 гг. два сорта: Р-06 и сорт сахаристого направления В-031. Посев производился в конце апреля с шириной междурядий 44,5 см. В дальнейшем букетировкой и прорывкой в букетах создавались три варианта размещения растений: обычное, квадратно-гнездовое и квадратное. При обычном размещении в рядах оставлялось по одному растению на расстоянии 18 см, при квадратно-гнездовом размещении между центрами букетов расстояние равнялось 44,5 см, но в каждом гнезде оставлялось по два растения с расстоянием между ними 10—18 см. При квадратном размещении в рядах оставлялось по одному растению, на расстоянии 44,5 см друг от друга, что обеспечивало их квадратное размещение (44,5 × 44,5 см). Этот вариант дает возможность механизированной обработки междурядий в двух направлениях и резко сокращает затраты труда на гектар и на единицу продукции. К уборке в разные годы имелось на гектаре при обычном размещении 92—107 тыс., при квадратно-гнездовом 77—86 тыс. и при квадратном 45—49 тыс. растений.

С апреля по сентябрь в 1955 г. выпало 307 мм осадков, в 1956 г. — 309 мм, в 1957 г. — 161 мм при норме за тот же период 315 мм. Среднесуточная температура воздуха за период с апреля по сентябрь составляла в 1955 г. 16,1°, в 1956 г. 15,4°, в 1957 г. 17,7° при норме 15,9°.

Число образовавшихся листьев и динамика листообразования. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что сорт В-031 образует заметно большее число листьев, чем сорт Р-06. В зависимости же от способа размещения оба сорта дают аналогичную картину: при обычном и квадратно-гнездовом размещении интенсивность образования листьев почти одинакова, но при квадратном размещении интенсивность листообразования и число листьев, образовавшихся за вегетацион-

ный период, значительно выше. Самая высокая интенсивность листообразования наблюдалась в июне, самая низкая — в сентябре. Метеорологические условия разных лет существенно не влияли на число образовавшихся листьев.

Таблица 1
Число образовавшихся листьев в среднем на одно растение

	Сорт Р-06									Сорт В-031					
	1955 г.			1956 г.			1957 г.			1956 г.			1957 г.		
	Размещение растений														
	о	к-г	к	о	к-г	с	о	к-г	к	о	к-г	к	о	к-г	к
Май	5,3	6,1	6,3	6,7	5,5	6,7	10,7	10,7	11,4	6,7	6,0	6,8	10,8	9,9	11,1
Июнь	13,9	13,9	15,8	15,9	15,4	17,8	11,6	12,7	16,3	17,1	18,9	19,2	12,3	14,1	16,1
Июль	10,4	12,1	15,7	15,3	12,3	17,1	7,1	8,4	10,6	16,2	16,8	18,0	9,5	9,9	13,1
Август	10,2	8,0	10,4	7,1	6,7	9,4	7,4	7,9	10,7	8,0	8,8	11,0	9,2	10,0	12,1
Сентябрь	4,3	3,4	4,6	4,0	3,8	4,1	6,9	6,5	8,1	4,8	4,6	4,9	5,9	7,2	9,1
За весь пе- риод веге- тации	44,1	43,5	52,8	49,0	43,7	55,1	43,7	46,2	57,1	52,8	55,1	59,9	47,7	51,1	63,1

* Здесь и в табл. 2 — 5: о — обычное, к-г — квадратно-гнездовое, к — квадратное

Усыхание и число функционирующих листьев. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что по числу усохших за вегетационный период листьев определенной разницы между сортами, а в пределах сортов между вариантами размещения растений, — не наблюдалось. Большая определенная была разница по годам.

Таблица 2
Число усохших листьев в среднем на одно растение

	Сорт Р-06									Сорт В-031					
	1955 г.			1956 г.			1957 г.			1956 г.			1957 г.		
	Размещение растений														
	О	К-Г	К	О	К-Г	К	О	К-Г	К	О	К-Г	К	О	К-Г	К
Июнь	1,6	1,6	1,6	3,2	2,1	3,1	3,7	3,2	4,7	3,4	3,5	3,7	3,9	3,3	4,2
Июль	4,9	4,8	5,0	3,3	3,0	3,2	2,3	2,3	1,8	4,2	3,2	2,7	2,2	1,5	1,9
Август	4,0	3,7	4,7	5,1	3,8	4,6	2,3	1,9	3,2	3,9	5,3	3,8	2,1	2,4	2,6
Сентябрь	4,7	5,8	9,2	5,7	4,0	5,3	2,5	2,4	2,9	5,5	6,6	5,1	2,8	3,0	2,7
За весь пе- риод веге- тации	15,2	15,9	20,5	17,3	12,9	16,2	10,8	9,8	12,6	17,0	18,6	15,3	11,0	10,2	11,1

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, у сорта В-031 функционирующих листьев было больше, чем у сорта Р-06. Обычное и квадратно-гнездовое размещение растений по числу живых листьев отличалось незначительно. При квадратном размещении с июня до конца вегетации число живых листьев было значительно большим, чем при обычном и квадратно-гнездовом. Максимальное число живых листьев с 1955 и 1956 гг. наблюдалось в начале сентября, а в засушливом 1957 г. — в конце сентября. В засушливом 1957 г. свекла на протяжении вегетации имела не меньшее число живых листьев, чем в 1955 и 1956 гг.

Площадь листовых пластинок и длина черешков. Из табл. 4, в которой приведены размеры площади и пластинок вы-

росших листьев разных ярусов в среднем за 1956—1957 гг., следует, что у сорта В-031 площадь пластинок, как правило, меньше, чем у сорта Р-06. На обоих сортах при квадратном размещении растений листья имели большие пластин-

Таблица 3

Число живых листьев в среднем на одно растение

Дата	Сорт Р-06									Сорт В-031					
	1955 г.			1956 г.			1957 г.			1956 г.			1957 г.		
	Размещение растений														
	О	К-Г	К	О	К-Г	К	О	К-Г	К	О	К-Г	К	О	К-Г	К
1 VI	5,3	6,4	6,3	6,7	5,5	6,7	10,7	10,7	11,4	6,7	6,0	6,8	10,8	9,9	11,3
1 VII	17,6	18,4	20,5	19,4	18,8	21,4	19,7	21,3	24,8	20,4	21,4	22,3	20,3	21,9	24,7
1 VIII	23,1	25,7	31,2	31,4	28,1	35,4	23,4	26,3	31,8	32,4	35,0	37,6	26,5	29,1	35,4
1 IX	29,3	30,0	36,9	33,4	31,0	40,1	27,5	32,3	39,3	36,5	38,5	44,8	33,6	36,7	45,1
30 IX	28,9	27,6	32,3	31,7	30,8	38,9	32,9	36,4	44,5	35,8	36,5	44,6	36,7	40,9	52,1

ки, чем при обычном и квадратно-гнездовом. На засуху свекла реагировала резким уменьшением площади пластинок. Например, на сорте Р-06 при обычном размещении площадь пластинок 10-го листа в 1956 г. составляла 138 см², а в засушливом 1957 г. 112 см²; 15-го листа, соответственно,—177 и 90 см² и т. д. Разницы между сортами по реакции на засуху не наблюдалось.

Таблица 4

Площадь пластинок листьев в квадратных сантиметрах

Сорт	Размещение растений	Номера листьев в порядке их появления							
		3-й	5-й	10-й	15-й	20-й	25-й	30-й	35-й
Р-06	о	41	85	125	133	97	74	18	—
Р-06	к-г	32	93	142	140	97	60	44	—
Р-06	к	33	89	187	206	148	104	65	50
В-031	о	29	72	105	134	96	71	—	—
В-031	к-г	27	67	125	135	105	85	40	—
В-031	к	42	96	161	173	144	113	58	54

Важно отметить, что при квадратном размещении уменьшение размера пластинок при засухе было меньшим, чем при обычном.

Черешки у сорта В-031 короче, чем у сорта Р-06. В среднем за 1956—1957 гг. при обычном размещении черешок 3-го листа у сорта Р-06 имел длину 5,1 см, у сорта В-031—4,6 см; 10-го листа, соответственно,—11,6 и 8,9 см и т. д. По длине черешков различия между вариантами размещения растений не наблюдалось, но на засуху свекла реагировала резким уменьшением длины черешков. На сорте Р-06 при обычном размещении длина черешка 10-го листа в 1956 г. составляла 18,6 см, в засушливом же 1957 г.—9,9 см; 20-го листа, соответственно,—17,1 и 7,9 см и т. д.

Листовая поверхность. Из приведенных в табл. 5 данных следует, что размер листовой поверхности у сорта В-031 при обычном и квадратно-гнездовом размещении растений, как правило, был большим, а при квадратном размещении несколько меньшим, чем у сорта Р-06. Способ размещения растений существенно влиял на размер листовой поверхности: на обоих сортах квадратно-гнездовое размещение растений по размерам листовой поверхности, как правило, превышало обычное, а квадратное размещение, в свою очередь, значительно превышало квадратно-гнездовое.

В период наиболее сильного развития листового аппарата размер функционирующей листовой поверхности на гектаре посева при квадратном размещении растений был большим, чем при обычном и квадратно-гнездовом. В среднем за 1955—1957 гг. при фактически густом насаждении, у сорта Р-06, например, листовая поверхность на гектаре на 1 VIII состав-

ляла при обычном размещении растений 19 560 м², при квадратно-гнездовом — 21 344 м², при квадратном — 21 993 м².

В засушливом 1957 г. листовая поверхность по сравнению с 1955 и 1956 гг. была резко уменьшенной (табл. 5).

Таблица 5

Листовая поверхность в квадратных сантиметрах в среднем на одно растение

Дата	Сорт Р-06									Сорт В-031					
	1955 г.			1956 г.			1957 г.			1956 г.			1957 г.		
	Размещение растений														
	о	к-г	к	о	к-г	к	о	к-г	к	о	к-г	к	о	к-г	к
15VI	303	323	332	456	433	784	427	660	825	395	489	688	508	844	890
1VII	1995	2047	2138	1223	1459	2555	780	1205	1548	1399	1656	2766	863	1538	1704
15VII	2026	2378	3151	2245	2968	3191	886	1582	2256	2598	2942	3364	1055	1759	2172
1VIII	2607	3496	5567	2606	2785	6627	776	1344	2151	2240	2527	4610	904	1598	2026
15VIII	2173	2212	5480	2546	3183	7003	924	1597	2422	3281	3392	5572	1063	1694	2416
1IX	2859	3392	5165	1870	2478	5732	983	1510	2441	2447	2390	4309	1030	1762	2553
15IX	2411	1750	4367	2470	2413	3998	1252	1910	3181	2414	2770	3917	1301	2549	3493

У растений с более мощным листовым аппаратом наблюдался повышенный прирост веса корнеплода. В среднем за 1955—1957 гг. для сорта Р-06 во второй половине июля прирост корнеплода при квадратном размещении составлял 9,3 г (при обычном 3,3 г) в сутки на растение. В конце вегетации при квадратном размещении корнеплод весил 635 г, при обычном — 267 г, при квадратно-гнездовом — 279 г. Урожай корней, соответственно, составлял 338, 329 и 331 ц/га, а их сахаристость, соответственно, 17,5, 18,3 и 18,5 %.

Изложенное показывает, что 45—50 тыс. квадратно размещенных растений, располагая мощным листовым аппаратом, создавали за вегетацию на гектаре такой же урожай, как и 100—120 тыс. растений с менее развитым листовым аппаратом.

Харьковский сельскохозяйственный институт им. В. В. Докучаева

Поступило 27 I 1958.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Ф. Беликов, Сахарн. пром., № 7—8, 33 (1946). ² А. И. Дущечкин, Тр. сети опытных полей, сообщ. № 10, Киев (1911). ³ А. Е. Зайкевич, О некоторых сторонах культуры сахарной свеклы в связи с нынешним состоянием свеклосахарной промышленности в России, Харьков, 1899. ⁴ В. П. Зосимович, Селекц. и семенов., № 9, 21 (1952). ⁵ А. Л. Мазлумов, Селекция сахарной свеклы, М., 1950. ⁶ А. Е. Максимович, А. С. Оканенко, А. И. Бахир, ДАН, 87, № 2, 313 (1952). ⁷ А. А. Ничипорович, Фотосинтез и теория получения высоких урожаев, М., 1956. ⁸ Н. И. Орловский, ДАН, 3, № 6, 468 (1934). ⁹ Д. Л. Фрадкина, Сахарная свекла, № 2, 23 (1957).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. ПОЛЕЖАЕВ, Л. В. АХАБАДЗЕ, Н. А. ЗАХАРОВА и В. Л. МАНТЬЕВА

О РЕГЕНЕРАЦИИ МИОКАРДА У МЛЕКОПИТАЮЩИХ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 14 I 1958)

Из опытов на млекопитающих (^{2, 16-18}) и патолого-анатомических данных на человеке (^{1, 4}) известно, что мышца сердца после ранения или образования инфаркта не регенерирует и очаг повреждения рубцуется. Только у новорожденных котят на месте колото-резаной раны наблюдалась регенерация миокарда (¹¹). Получив восстановление утраченной регенерационной способности конечностей у лягушек (⁵) и покровных костей черепа у млекопитающих (⁹), мы сделали попытку вызвать регенерацию миокарда у взрослых млекопитающих. Мы исходили из основных законов и принципов в учении о регенерации (^{6, 7}) и считали, что для восстановления утраченной в филогенезе регенерационной способности у животных необходимо резко усилить редуцированную у них физиологическую стадию разрушения и дедифференцировки тканей поврежденного и нерегенерирующего органа. Для этого мы предложили метод химической органоспецифичной травматизации, т. е. воздействия на поврежденный орган его тканевыми белками или продуктами их распада, а также нуклеопротеидами. Этот метод дал положительные результаты в наших прежних опытах (^{8, 10}) и опытах других авторов (¹²). В исследовании мы комплексно применили методы: экспериментальной морфологии, биохимии, физиологии (электрокардиография) и гистологии. В настоящей статье мы сообщаем часть полученных нами результатов.

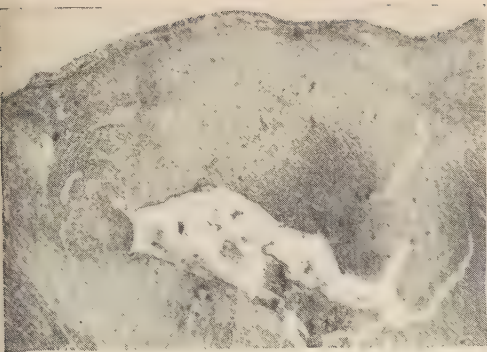
Опыты были поставлены на 80 белых крысах — старых, весом 300 г и более, главным образом самцах. Операция велась в условиях стерильности, под уретановым наркозом (10 мл 5% раствора на 1 кг веса). Применялся аппарат для искусственного дыхания. К сердцу подходили, вскрывая четвертое межреберье и перикард. На передней стенке левого желудочка, неподалеку от верхушки, возле левой нисходящей венечной артерии, с помощью электродиатермического аппарата бескровно коагулировали ткани, предварительно проводя новокаиновую блокаду сердца. Возникал белый инфарктоподобный конический очаг повреждения с диаметром и глубиной 4—5 мм. Далее рану послойно зашивали. Подопытным животным через день в течение 14—20 дней делали подкожные инъекции биопрепаратов: гидролизатов и экстрактов из сердца крыс. Гидролиз проводили в присутствии катепсина (¹⁴) в цитратном или ацетатном буфере pH 4,4 в течение 18 час. Гидролизат сушили в вакууме и термостате при 37°; перед употреблением разводили в 0,85% физиологическом растворе до содержания 0,0086 мг/мл. Вводили 7 раз по 0,5 мл. Экстракт приготавливали из свежих сердец крыс на физиологическом растворе. В течение 1 часа выдерживали при 2—4° и фильтровали через обычный фильтр. Вводили по 0,5 мл 10 раз через день: 5 раз 28%-й и 5 раз 14%-й раствор. Животных забивали через 1, 2, 3, 4, 6, 7, 10, 13, 15, 17, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 160 дней после операции. Сердца фиксировали в жидкости Гелли с уксусной

кислотой, парафиновые срезы окрашивали гематоксилин-эозином и по Ван-Гизону.

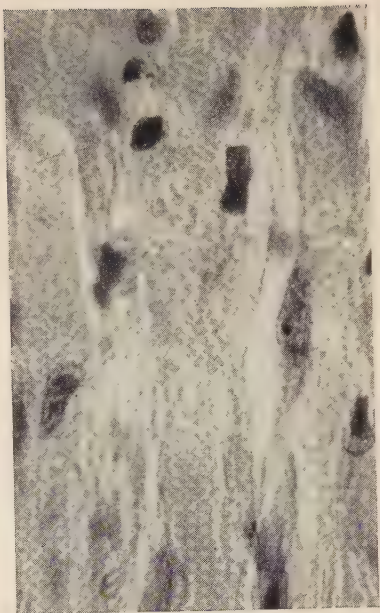
В контроле с простым повреждением сердца в первые дни после операции в очаге некротизированных тканей наблюдаются: отек, инфильтрация эритроцитами и лейкоцитами, затем появление лимфоцитов и полибластов, исчезновение ядер в мышцах и соединительной ткани, фрагментация, глыбчатый и зернистый распад, а затем лизис мышечных волокон. Далее, с 4—5 дня после операции от некротизированных мышечных волокон отделяются живые их части, и в краевой зоне образуются мышечные культи; начинается гистиоцитарная инфильтрация от периферии к центру очага повреждения. Полное рассасывание некротизированных тканей наступает на 13 день после операции, и рана замещается еще незрелой соединительной рубцовой тканью (рис. 1 а). На 7 день после операции среди распадающихся мышечных волокон по ходу их в центре очага повреждения возникают миобласты, а на 20 день среди коллагеновых волокон рубца, в отдалении от мышц краевой зоны, возникают очажки мышечных волокон, которые не имеют поперечной исчерченности. К 45 дню после операции они исчезают. Далее происходит созревание рубца и обеднение его клетками, что сопровождается активным фагоцитозом распадающихся мышц и образованием гигантских клеток, лимфоцитов, макрофагов и эозинофилов. Характерно, что концы мышечных волокон в краевой зоне сохраняют свою поперечную и продольную исчерченность, не разрушаются и не дедифференцируются (рис. 2 а). Они обрастают плотной соединительной тканью, в которой находится много «миоцитов» (2), встречающихся также и внутри самих мышечных волокон.

В опыте с гидролизатом после первых же инъекций сердце сильно гипертрофируется и увеличивается в объеме. Полное растворение очага некротизированных тканей и замещение их регенерирующей незрелой соединительной тканью наступает уже через 5 дней после операции, т. е. в 2,5 раза быстрее, чем в контроле. На 13 день после операции вся рана до краев заполняется регенерирующей тканью, состоящей из новообразованных мышц, соединительной ткани и множества кровеносных сосудов (рис. 1 б). Мышцы новообразуются внутри регенерирующей соединительной ткани из миобластов независимо от краев старых мышц, от которых они отделены плотной прослойкой соединительной ткани. Новообразованные мышечные волокна в массе не имеют поперечной исчерченности и продольных миофибрилл, лишь в отдельных волокнах видна слабо выраженная поперечная исчерченность (рис. 1 в). Саркоплазма их очень нежна и мясиста. Пучки новообразованных мышц ориентированы по ходу старых, разрушенных. Концы мышц краевой зоны дедифференцируются, поперечная и продольная исчерченность их исчезает, саркоплазма становится однородной, светлой, от них вырастают тонкие отростки, содержащие ядра, и миобласты (рис. 2 б). Миобластов очень много на 7 день после операции как в краевой зоне, так и внутри очага новообразования. В этих же зонах, начиная с пятого дня после операции, возникает множество микроклеток, которые во много раз меньше обычных клеток (рис. 2 в). Микроклетки возникают в разрушенном и дедифференцирующемся веществе миокарда, главным образом вокруг хроматиновых зернышек, и образуют все переходы до нормальных клеток. В контроле, при простом повреждении, образования микроклеток мы не наблюдали. Раньше образование микроклеток мы наблюдали при регенерации у мышей, крыс, аксолотлей и головастиков (?). Новообразованные мышцы начинают разрушаться, причем одновременно, уже с 18—20 дня после операции, по соседству продолжается их дальнейшее новообразование, и они исчезают к 60 дню, вследствие чего рана заполняется рубцом.

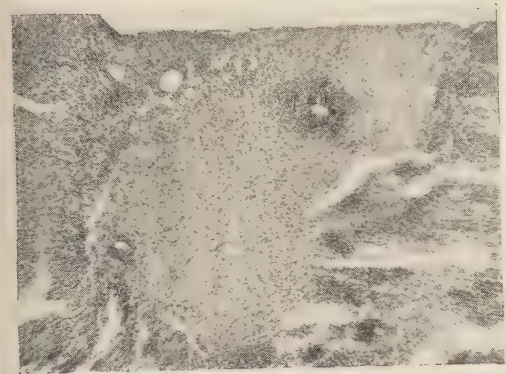
Экстракт действует мягче, чем гидролизат, не вызывает такой сильной реакции, но также стимулирует новообразование мышц в очаге повреждения. Рассасывание некротизированных тканей в очаге повреждения идет интенсивнее и быстрее, чем в контроле, и заканчивается на 10—12 день после повреждения. Дедифференцировка мышц в краевой зоне совершается слабее, чем в опыте с гидролизатом, но лучше, чем в контроле. На культих мышечных



a

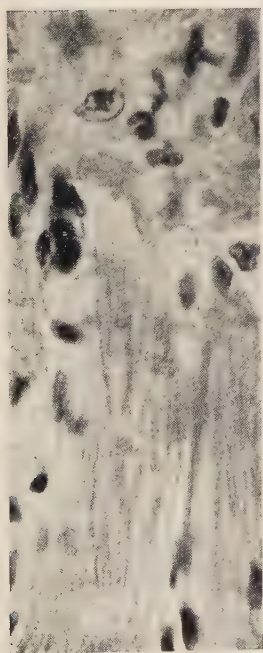


b

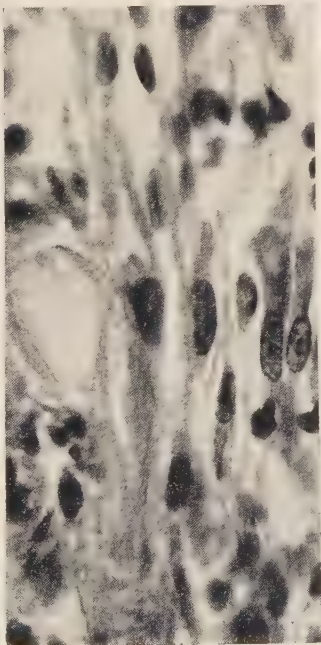


b

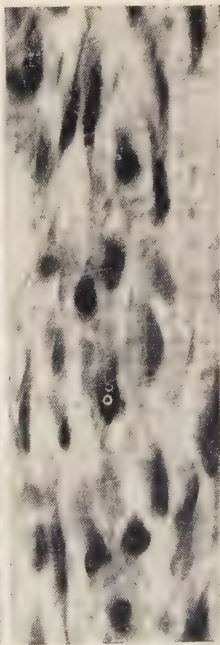
Рис. 1



a



b



b



c

Рис. 2



волокон образуются колбовидные вздутия с ядром и гомогенной саркоплазмой (рис. 2 г). Микроклетки образуются в меньшем количестве, чем в опыте с гидролизатом. Объем новообразованных мышц меньше, чем в опыте с гидролизатом, а процесс распада их заканчивается несколько раньше, чем в контроле и опыте с гидролизатом (на 45 день против 60 дня в указанных случаях).

Особое внимание следует уделить тому, как идет распад новообразованных мышц. В целом они не дифференцированы, т. е. не имеют поперечной и продольной исчерченности. При распаде их саркоплазма фрагментируется и превращается в эритроцитоподобные тельца, большей частью круглой, но иногда неправильной формы, которые изменяются по окраске, превращаясь из красных (окрашенных, как саркоплазма) в характерные желтые (окрашенные, как эритроциты). Ядра мышц при этом округляются и превращаются в лимфоцитоподобные элементы, из которых в дальнейшем возникают макрофаги. Распадаются и превращаются наиболее зрелые и развитые мышечные волокна. Одновременно с распадом, в период 18—20 дня после операции, рядом с распадающимися волокнами из миобластов новообразуются новые мышечные волокна. Подобное превращение изолированных вне организма поперечнополосатых скелетных мышц млекопитающих, птиц и амфибий в эритроциты, лимфоциты и макрофаги было описано также другими исследователями (3, 13, 19).

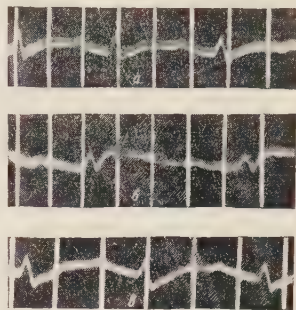


Рис. 3

Имеется ряд работ по изучению электрокардиограммы (ЭКГ) у крыс в норме без повреждения (15). В наших опытах ЭКГ снимали с помощью игольчатых электродов под уретановым наркозом, в трех отведениях. Всего было снято 918 ЭКГ у 39 крыс, выбранных преимущественно с нормальным типом ЭКГ (рис. 3 а). ЭКГ снимали у каждого животного 2—3 раза в течение двух недель до повреждения, сразу и через 1, 2, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120 и 160 дней после операции.

В контрольной серии с простым повреждением были установлены 3 физиологические стадии: 1) острая, которая начинается сразу после повреждения и длится несколько часов, а иногда 2—3 дня; 2) подострая, которая длится 4—8 дней, и 3) рубцовая, которая начинается с 5—10 дня после операции и длится неопределенно долгое время. Ишемическая стадия, которая наблюдается при образовании спонтанных инфарктов или инфарктов, вызванных наложением лигатуры на венечную артерию сердца, в наших опытах с мгновенно возникающим инфарктоподобным очагом повреждения, отсутствовала. В 2 случаях из 7 через 30—40 дней после операции ЭКГ приблизилась к норме, а к 50 дню и далее вновь вернулась в рубцовую стадию.

В опыте с гидролизатом подострую стадию зарегистрировать не удалось. Вероятно, она очень укоротилась. Рубцовая стадия возникает на 4—7 день после операции, т. е. раньше, чем в контроле (рис. 3 б). В 50 % случаев ЭКГ через 11—20 дней после операции возвращается к норме и остается нормальной до 30 дня, а возможно и дольше (рис. 3 в). В опыте с экстрактом существенных отличий от ЭКГ в контроле не найдено. Отметим только одно: у 50 % животных через 3 суток после операции возникшая подострая стадия вновь возвращалась в острую, причем все характерные признаки последней наблюдались до 5 дня после операции. Возвращения ЭКГ к норме зарегистрировать не удалось.

Сравнение морфологических и физиологических данных показывает, что в то время, когда в очаге повреждения сердца регенерируют мышцы (10, 13, 20 дни после операции в опыте с гидролизатом), ЭКГ возвращается к норме. Позднее же, когда мышцы распадаются и очаг повреждения рубцуется, ЭКГ снова переходит в рубцовую стадию.

Важнейшей ближайшей задачей является получение дифференцировки и сохранения новообразующихся мышечных волокон миокарда. Разрешение ее позволит принципиально по-новому подойти к разрешению проблемы лечения инфарктов сердца у человека.

Выводы

1. После повреждения сердца крысы при помощи электродиатермической коагуляции возникает инфарктоподобный очаг некроза, который рассасывается и замещается рубцом с небольшими очажками недифференцированных мышц, которые далее разрушаются и исчезают. Мышцы краевой зоны не разрушаются, не дедифференцируются и не регенерируют. Микроклетки не образуются.

2. При обработке животных гидролизатом сердца очаг некротизированных тканей в $2\frac{1}{2}$ раза быстрее рассасывается, чем в контроле, и на его месте новообразуются мышцы, причем без связи с концами старых мышц краевой зоны. Последние сильно разрушаются, дедифференцируются и образуют миобласты и тонкие мышечные отростки. При этом возникает множество микроклеток. Экстракт стимулирует регенерацию мышц сердца слабее, чем гидролизат; концы старых мышц слабее дедифференцируются и образуют колбовидные вздутия.

3. Новообразованные мышцы не дифференцируются и через 2 мес. после операции полностью распадаются, замещаясь рубцом. Процесс их распада сопровождается образованием эритроцитов и лимфоцитоподобных элементов.

4. После повреждения сердца ЭКГ проходит острую, подострую и рубцовую стадии. В опыте с гидролизатом очень укорачивается подострая стадия, а рубцовая наступает раньше, чем в контроле; в 50 % случаев на 11 день после операции ЭКГ возвращается к норме, что морфологически соответствует восстановлению миокарда.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
14 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Е. Агейченко, Хирургия, 7, 9 (1947). ² Н. Н. Аничков, О воспалительных изменениях миокарда, Диссертация, СПб, 1912. ³ В. Р. Вейцман, Сов. хирург., 7, № 5 (1934). ⁴ М. И. Гессе, Э. Р. Гессе Нов. хирург. арх., 6, кн. I (1924). ⁵ Л. В. Полежаев, Тр. Инст. цитол., гистол. и эмбриол. АН СССР, 2, № 2, (1948). ⁶ Л. В. Полежаев, Журн. общ. биол., 11, № 4 (1950). ⁷ Л. В. Полежаев, Изв. АН СССР, сер. биол., № 4 (1956). ⁸ Л. В. Полежаев, ДАН, 107, 481 (1956). ⁹ Л. В. Полежаев, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5 (1957). ¹⁰ Л. В. Полежаев, Г. П. Раменская, ДАН, 70, 141 (1950). ¹¹ П. П. Румянцев, ДАН, 100, 601 (1955). ¹² Г. Д. Туманишвили, К. М. Джандиери, И. К. Сванидзе, ДАН, 107, 182 (1956). ¹³ M. Chevrement, Arch. Biol., 51, 313 (1940). ¹⁴ I. S. Fruton, M. I. Bergmann, Biol. Chem., 130, 19 (1939). ¹⁵ E. Heise, K. H. Kimbel, Zs. Kreislaufforsch., 44, № 5—6 (1955). ¹⁶ H. T. Karsner, J. E. Dwyer, J. Med. Res., 34, № 1 (1916). ¹⁷ R. Kolster, Scand. Arch. Physiol., № 1 (1893). ¹⁸ P. A. Ring, J. Pathol. and Bacteriol., 62, № 1 (1950). ¹⁹ S. H. Wajda, Nature, 159, 254 (1947).

А. Г. ГИНЕЦИНСКИЙ и Л. Н. ИВАНОВА

РОЛЬ СИСТЕМЫ ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА — ГИАЛУРОНИДАЗА В ПРОЦЕССЕ РЕАБСОРБЦИИ ВОДЫ В ПОЧЕЧНЫХ КАНАЛЬЦАХ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 31 I 1958)

Как уже сообщалось (¹), в моче человека и животных нами был обнаружен фермент гиалуронидаза. При этом было установлено, что гиалуронидазная активность мочи находится в зависимости от размера мочеотделения, падая после водной нагрузки по логарифмической кривой.

Падение гиалуронидазной активности мочи с увеличением диуреза может зависеть или от разведения фермента, отделяемого в просвет нефрона в некоторой постоянной концентрации, или же от того, что отдача фермента почечной тканью происходит только при малом мочеобразовании и прекращается при большом.

Для выяснения сущности процесса, лежащего в основе обнаруженной зависимости, был проведен ряд экспериментов с искусственным разведением и концентрированием мочи, полученной у собак при различных уровнях мочеотделения. Наиболее концентрированная моча разводилась дистиллированной водой до объемов, соответствующих естественно нарастающему диурезу. При этом оказалось, что гиалуронидазная активность мочи, полученной при малом диурезе, после разбавления ее *in vitro* остается относительно высокой и снижается до нуля при значительно больших объемах разведения, чем это наблюдается во время естественного увеличения мочеотделения (рис. 1).

Полная потеря гиалуронидазной активности возникает при естественном возрастании мочеотделения, когда оно достигает 1,2 мл/мин. При искусственном же разведении мочи до эквивалентного такому диурезу объема активность составляет 20 единиц и падает до нуля лишь при объеме, соответствующем разведению, которое имело бы место при диурезе 3,5 мл/мин. Если исходная проба неактивна, то активность ее не удастся обнаружить и после сгущения мочи до объема, соответствующего малому размеру мочеотделения. Таким образом, концентрирование мочи, собранной при большом диурезе, величину гиалуронидазной активности существенно не изменяет.

Следовательно, снижение ферментативной активности, наблюдаемое при возрастании мочеотделения, концентрационным эффектом объяснено быть не может. Очевидно, что по мере развития диуреза происходит истинное уменьшение отдачи фермента элементами почечной ткани.

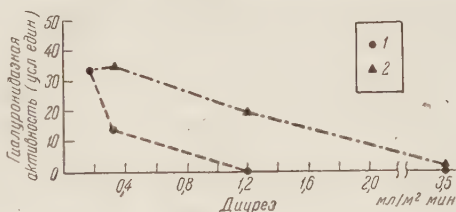


Рис. 1. Влияние разведения на гиалуронидазную активность мочи; 1 — активность мочи, полученной в естественных условиях, 2 — активность искусственно разведенной мочи

В связи с этим представляло определенный интерес исследовать, сохраняется ли установленная зависимость в условиях развития диуреза, вызванного не водной нагрузкой, а другим фактором. Для этой цели мы воспользовались осмотическим диуретиком — мочевиной.

Результаты опытов этой серии, представленные на рис 2, показали, что увеличение мочеобразования, вызванное осмотическим диуретиком, не сопровождается снижением гиалуронидазной активности мочи. Ферментативная активность остается на высоком уровне даже при таких больших размерах мочеотделения, как $2,4 \text{ мл/м}^2 \cdot \text{мин.}$, в то время как после водной нагрузки моча совершенно утрачивает активность уже при диурезе $1,2 \text{ мл/м}^2 \cdot \text{мин.}$

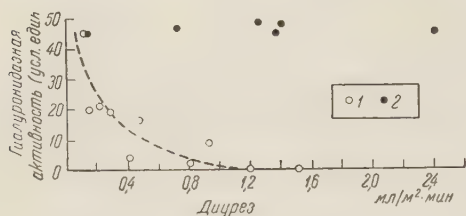


Рис. 2. Зависимость гиалуронидазной активности мочи от механизма диуретической реакции: 1 — активность мочи при водном диурезе, 2 — активность мочи при осмотическом диурезе

факультативной реабсорбции, протекает при высокой гиалуронидазной активности мочи.

Отсюда должен быть сделан вывод, что система гиалуронидаза — гиалуроновая кислота принимает участие в процессе факультативной реабсорбции воды, осуществляющейся в дистальном сегменте нефрона.

В соответствии с этим надлежало исследовать влияние на гиалуронидазную активность мочи важнейшего фактора регуляции факультативной реабсорбции — антидиуретического гормона гипофиза. При этом необходимо было создать такие условия эксперимента, при которых действие этого гормона можно было бы изучать, максимально ослабив свойственное его эффекту уменьшение диуреза, поскольку такое уменьшение само по себе ведет к повышению гиалуронидазной активности мочи. С этой целью мы вводили животному гормон на фоне диуреза, вызванного комбинированной водно-осмотической нагрузкой. Животному на фоне развивающегося водного диуреза вводилась мочевина. Диурез возрастал еще больше. В этот период внутривенно инъецировался питуитрин П.

Как видно из табл. 1, в которой представлены данные этой серии опытов, водная нагрузка так увеличивала диурез, что моча утрачивала гиалуронидазную активность. Введение мочевины после водной нагрузки увеличивало диурез еще больше, но не оказывало никакого влияния на величину ферментативной активности. После инъекции питуитрина, повышающего дистальную реабсорбцию воды, диурез несколько уменьшался, но благодаря осмотической активности мочевины продолжал удерживаться на высоком уровне, значительно больше, чем при исходном водном диурезе. Моча, несмотря на это, приобретала значительную гиалуронидазную активность.

Изложенный экспериментальный материал приводит нас к предположению, что пути реабсорбции электролитов и воды различны. Электролиты активно транспортируются через клетки канальцев при посредстве ферментативных систем, природа которых не установлена. Этот требующий затраты энергии процесс создает осмотический градиент кровь — моча. Вода же покидает просвет канальца не через клетки, а через межклеточный «цемент», составной частью которого является гиалуроновая кислота. Величина факультативной реабсорбции определяется степенью проницаемости этого цемента. В состоянии гипергидратации организма его структура для воды мало

Влияние водно-осмотической нагрузки и питуитрина
на гиалуронидазную активность мочи

Водная нагрузка		Введение мочевины		Введение питуитрина	
диурез, мл/м ² ·мин	активность усл. ед.	диурез мл/м ² ·мин	активность усл. ед.	диурез мл/м ² ·мин	активность усл. ед.
1,2	0	2,5	0	1,9	11
1,5	0	5,5	0	2,2	13
1,8	0	7,0	0	1,1	11
2,8	0	6,0	0	5,5	28
2,8	0	6,0	0	2,8	31
4,5	0	6,0	0	2,8	30
4,5	0	11,0	0	2,8	16

проницаема, что и создает возможность образования в дистальных отделах нефрона сильно гипотоничной мочи, как это характерно для водного диуреза.

При дегидратации резко повышается секреция антидиуретического гормона. Механизм его действия заключается, по-видимому, в мобилизации гиалуронидазы, отделяемой клетками нефрона. Под влиянием этого фермента гиалуроновая кислота межклеточного цемента деполимеризуется, и многоклеточная мембрана канальца становится легко проницаемой для воды. Вследствие этого, повинувшись осмотическому градиенту, создаваемому работой клеток, вода покидает просвет канальца. Факультативная реабсорбция, осуществляемая по этому механизму, происходит с тем большей интенсивностью, чем больше деполимеризующий гиалуроновую кислоту эффект, т. е. чем больше гиалуронидазы освобождается клетками.

Именно этот процесс лежит, по нашему мнению, в основе зависимости между диурезом и гиалуронидазой мочи. Малый диурез (значительная факультативная реабсорбция) сопровождается высокой гиалуронидазной активностью мочи, большой диурез — малой активностью.

Институт эволюционной физиологии
им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Гинецинский, А. Я. Бройтман, Л. Н. Иванова, Бюлл. эксп. биол. и мед., 38, 32 (1954).

Н. А. РОКОТОВА и И. М. ГОРБУНОВА

О РЕФЛЕКТОРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ МОТОРИКИ ТОНКОГО КИШЕЧНИКА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ЕГО СЛИЗИСТУЮ ХИМИЧЕСКИХ РАЗДРАЖИТЕЛЕЙ И БЕТА-ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком К. М. Быковым 27 I 1958)

Среди большого числа данных о рефлекторной деятельности, связанной с раздражением органов желудочно-кишечного тракта, почти нет сведений о рефлексах со слизистой тонкого кишечника. В литературе нам удалось встретить лишь единичные, разрозненные факты, указывающие на то, что рефлексы со слизистой кишечника вызываются с большим трудом и не являются постоянными (¹, ²). При этом описываются реакции сердечно-сосудистой и дыхательной системы.

В настоящей работе мы попытались исследовать рефлекторные реакции, возникающие при раздражении слизистой, на ином, функционально более близком показателе — на моторике того же отдела кишечника, имея в виду, что возможно в этом случае рефлексы будут выявляться более четко. Изучение таких рефлексов могло бы оказаться полезным при решении некоторых вопросов, касающихся роли и участия нервной системы в реакциях организма на действие ионизирующего излучения: известно, что желудочно-кишечный тракт высоко чувствителен к радиоактивному излучению.

Методика. Исследование проведено на 32 кошках в условиях острых опытов, под внутривенным уретановым наркозом. Для раздражения слизистой из тонкого кишечника выделялся участок длиной 4—6 см, с сохранением питающих сосудов и нервов. Полученный отрезок кишки рассекался вдоль, выворачивался слизистой наружу, складывался пополам и сшивался по краю, так что в результате получался слепой мешок, вся наружная поверхность которого состояла из слизистой. Раздражение слизистой производилось орошением растворами ацетилхолина, KCl, NaH₂PO₄, спирта разных концентраций. Через 30—60 сек. после каждого раздражения слизистая орошалась теплым физиологическим раствором для смывания остатков химического вещества. Действие ионизирующего излучения исследовалось при помощи плоского аппликатора с P³², прикладывавшегося к слизистой. Активная поверхность аппликатора составляла 4 см², доза не превышала 2 г. В связи с тем, что, как известно, максимальная проникающая способность мягких β-лучей фосфора в тканях не превышает 8 мм, а в наших опытах радиоактивное вещество было отдалено от поверхности ткани на 1—2 мм (целлофановой прокладкой и воздушной прослойкой), можно считать, что облучению подвергался только верхний слой кишечной стенки, т. е. слизистая. Регистрация моторики кишечника осуществлялась при помощи тонкостенного резинового баллончика, заполненного водой, вводившегося в полость кишки (всегда ниже тех участков, которые использовались для раздражения слизистой). В некоторых опытах таким же образом регистрировалась моторика второго, перфузируемого участка кишечника, сохранявшего с организмом лишь нервную связь. Запись моторики производилась

посредством водно-воздушной передачи на капсулу Маррея. Регистрировалось также кровяное давление в сонной артерии (ртутным манометром) и дыхание (через трахеотомическую канюлю.)

Результаты опытов. В связи с тем, что животные поступали в опыт в разные сроки после кормления, двигательная активность кишечника в разных опытах была различна, а иногда вообще отсутствовала. Исходя из этого, мы поставили первой своей задачей выяснение возможности вызова моторики в любой необходимый по ходу исследования момент. Нами было отмечено, что такого рода возбуждающим влиянием на двигательную активность тонкого кишечника обладает цитрат натрия при его внутривенном введении. В большинстве опытов после введения в вену лимоннокислого натрия чере 30—60 сек. начиналось бурное сокращение участка тонкого кишечника,

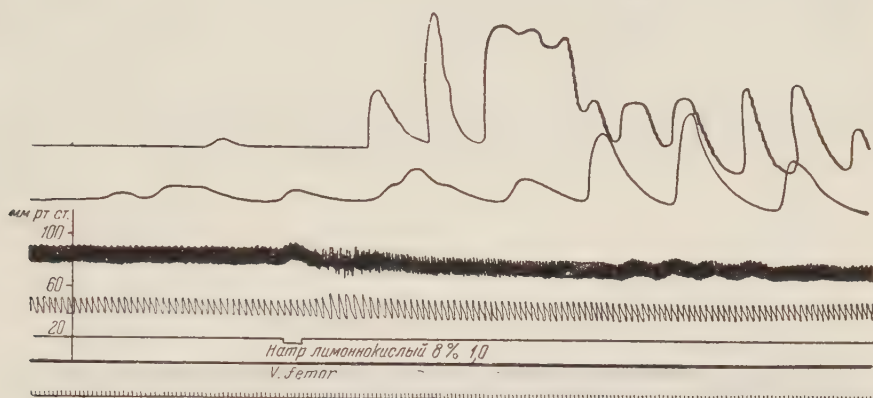


Рис. 1. Возбуждение моторики тонкого кишечника при введении в вену лимоннокислого натрия. Сверху вниз: движения участка кишки, сохраняющего с организмом кровеносные и нервные связи; движения перфузируемого участка кишки, сохраняющего с организмом только нервные связи; кровяное давление; дыхание; отметка раздражения; нулевая линия; отметка времени 1 сек.

с которого производилась запись. В ряде случаев при этом начинала сокращаться и та петля, которая сохраняла с организмом только нервные связи (рис. 1). Механизм этого явления для нас неясен. В доступной нам литературе не удалось обнаружить указания на подобные факты, и хотя они сами по себе заслуживают изучения, в данной работе мы не ставили перед собой такой задачи.

Одновременно с возбуждением моторики при введении в вены цитрата натрия в большинстве случаев можно было наблюдать падение кровяного давления в сонной артерии, а иногда — рвотный рефлекс.

Через несколько минут после введения лимоннокислого натрия на фоне выраженной двигательной активности кишечника производилось раздражение слизистой. Орошение слизистой указанными химическими раздражителями в большей части опытов вызывало торможение моторики кишки и прессорную реакцию на кровяном давлении. В большинстве случаев реакции со стороны кровяного давления и моторики возникали одновременно, однако иногда проявлялась лишь одна из этих реакций. После отмывания остатков химического раздражителя в ряде случаев движения кишки возобновлялись, но иногда моторика прекращалась полностью, и для ее возобновления требовалось повторное введение цитрата натрия.

Доказательством рефлекторной природы описываемых явлений служит тот факт, что торможение моторики имело место как на петле кишечника, сохранявшей сосудистую связь с организмом, так и на петле, изолированной от общего кровяного русла и связанной с организмом лишь нервными проводниками (рис. 2). Кроме того, аналогичное торможение моторики наблю-

далось в контрольных опытах с раздражением теми же химическими раздражителями сосудов перфузируемого участка кишечника с сохраненными нервными связями. На рис. 3 представлен такой опыт, где раздражение сосудов одного перфузируемого участка кишки вызывает, торможение моторики

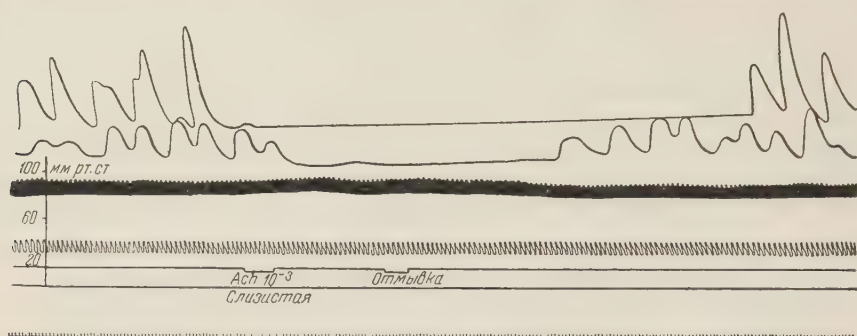


Рис. 2. Торможение моторики тонкого кишечника при орошении слизистой раствором ацетилхолина. Обозначения те же, что на рис. 1

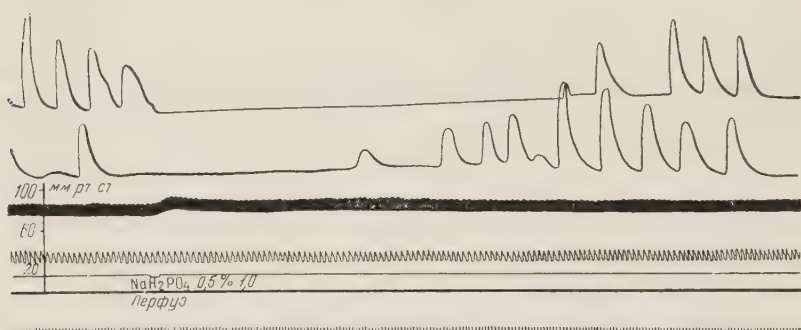


Рис. 3. Торможение моторики тонкого кишечника при введении в сосуды перфузируемого участка кишки раствора NaH_2PO_4 . Обозначения те же, что на рис. 1

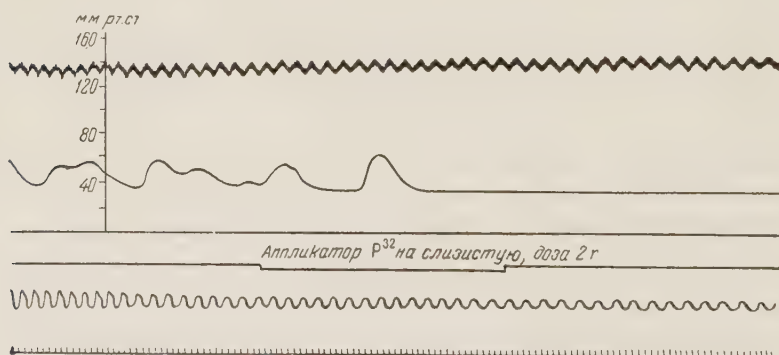


Рис. 4. Торможение моторики тонкого кишечника при наложении аппликатора с P^{32} на слизистую выделенного участка кишки. Сверху вниз: кровяное давление; движения кишки; нулевая линия; отметка 'раздражения'; дыхание; отметка времени 1 сек.

второго, также перфузируемого участка. Рефлекторный характер этого торможения является несомненным.

При изучении действия на слизистую ионизирующего излучения сохранялся тот же порядок опыта — производился запуск моторики цитратом натрия, через несколько минут на слизистую накладывался аппликатор, при 1048

этом регистрировались изменения моторики и кровяного давления. Время действия аппликатора, необходимое для получения дозы облучения, эквивалентной 2 г, составляло в разных опытах, в зависимости от активности аппликатора, от 25 до 50 сек. При этом в ряде случаев удалось зарегистрировать, что уже примерно в середине срока пребывания аппликатора на слизистой, т. е. еще до того, как достигалась заданная доза облучения, затормаживалась моторика нижележащего участка кишечника, точно так же, как это имело место при действии на слизистую химических раздражителей. После снятия аппликатора моторика либо восстанавливалась, либо оставалась заторможенной. Отчетливых изменений кровяного давления не наблюдалось (рис. 4).

Контрольные опыты с наложением на слизистую куска плексигласа, равного по весу аппликатору, показали, что механическое раздражение (тяжесть) не вызывает торможения моторики кишки.

Таким образом, в опытах были получены факты, позволяющие сделать вывод о том, что при воздействии ионизирующего излучения на слизистую тонкого кишечника рефлекторно тормозится моторика кишки так же, как это наблюдается при действии химических раздражителей. Это рефлекторное торможение имеет место уже при дозах облучения, меньших 2 г.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
5 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Гончаров, О висцеральных рефlekсах с кишечника, 1945. ² И. М. Джаксон, Бюлл. эксп. биол. и мед., 27, в. 2, 81 (1949)

Г. Т. СЕМЕНОВА

ВЛИЯНИЕ СИЛЫ БЕЗУСЛОВНОГО РАЗДРАЖИТЕЛЯ НА СПИНАЛЬНЫЙ МОТОРНЫЙ РЕФЛЕКС

(Представлено академиком К. М. Быковым 30 XII 1957)

Можно указать большое число работ, в которых в условиях острого опыта исследовалось или попутно отмечалось значение силы интероцептивного раздражения для корригирующего влияния его на работающую скелетную мышцу. Большинство авторов (^{1-5, 8, 10, 11}) отмечало определенную зависимость между силой применявшегося раздражения и его влиянием на работающую мышцу, некоторые же авторы (⁹) такой зависимости не обнаруживали. В отношении характера влияния среди названных авторов также нет единого мнения. Одни из них (^{1, 3, 4, 10, 11}) отмечали усиление рефлекторных влияний с увеличением силы интероцептивного раздражения, другие (^{2, 5, 8}) при слабых раздражениях описывали стимулирующее влияние, а при сильных — тормозное.

По вопросу о корригирующем влиянии экстероцептивных раздражений на деятельность скелетных мышц в большинстве работ вопрос решался в плане определения влияний, оцениваемых субъективно как «приятные» или «неприятные» по отношению к звукам, или как «успокаивающие» или «раздражающие» — по отношению к цветам и т. п.

Оценку значения силы экстероцептивного раздражения приводит лишь Фере (¹²), который установил, что сильные звуки (грохот литавр, звуки медных труб) на некоторый срок повышают работоспособность человека при физической работе.

В предыдущем нашем сообщении (⁷) было показано, что в условиях хронического опыта экстренное раздражение, независимо от того, с какого поля — экстероцептивного или интероцептивного — оно поступает в центральную нервную систему, оказывает корригирующее влияние на текущий спинальный моторный рефлекс; основным корригирующим влиянием было влияние тормозящее.

Продолжая изучать вопрос о взаимодействии экстероцептивных и интероцептивных рефлекторных дуг, в настоящей работе мы исследовали значение различной силы безусловного экстренного раздражителя на моторный спинальный рефлекс, вызываемый ритмическими раздражениями электрическим током конечности собаки.

Как и в предыдущей работе (⁷), мы особенно внимательно следили за тем, нет ли принципиальной разницы между влиянием экстероцептивного и интероцептивного раздражителей при изменении их силы.

Исследование было проведено на пяти собаках. Всем им предварительно были наложены желудочные фистулы.

В качестве интероцептивной зоны были избраны механорецепторы желудка. В качестве экстероцептивного поля — рецепторы кожи.

Первые раздражались раздуванием тонкостенного резинового баллона, введенного через фистулу предварительно промытого желудка. Вторые раздражались электрическим током, приложенным к коже бока, уха или передней ноги животного.

Эти раздражители были избраны потому, что сила их наиболее легко до-

зируема. Давление в желудке создавалось весьма быстрым сдавливанием резиновой камеры. Быстрота нанесения раздражения имеет большое значение, так как при медленном раздувании полости развивается адаптация, препятствующая возникновению возбуждения. Величина давления регистрировалась ртутным манометром.

Для определения силы экстренного кожного раздражения измерялось напряжение электрического тока.

Ритмическое движение конечности вызывалось переменным током. Ток брался от городской сети и снижался с помощью двух реостатов, соединенных потенциометрически. Ритмическая подача его на конечность создавалась с помощью прерывателя. Ритм раздражений был 12 имп/мин.

Каждый раз опыт начинался с определения порогового напряжения, вызывающего рефлекторный подъем конечности; после этого ток увеличивался примерно на 0,2—0,3 в, до ясно выраженных и равномерных сокращений. Движение конечности регистрировалось по способу Поляковой⁽⁶⁾ с помощью резиновой трубки, заполненной ртутью и присоединенной к резиновой гармошке, несущей писчик, записывающий движение конечности на кимографе.

Одновременно с помощью пневмографа, изготовленного из гофрированной трубки, соединенной также с резиновой гармошкой, несущей писчик, на кимографе регистрировалось дыхание.

Были проведены две серии опытов.

I серия опытов. Исследовалось влияние различной силы экстренного интероцептивного раздражения. На фоне ритмических подъемов конечности, вызываемых электрическим током, приложенным к стопе задней конечности, внезапно раздувался желудок; при этом в разных пробах раздувание производилось с различной силой.

Исследования показали, что пороговые величины интероцептивного раздражения колеблются от опыта к опыту. Но наиболее частой пороговой величиной являлось давление около 25—30 мм рт. ст. При раздражении механорецепторов давлением 26—30 мм рт. ст. высота ритмического подъема конечности или совсем не менялась, или менялась весьма незначительно (рис. 1А, I). Дальнейшее увеличение внутриполостного давления вело к усилению влияния интероцептивного раздражения на моторный спинальный рефлекс. При раздражении вс силой 40—45 мм влияние в 90 % случаев было весьма отчетливо. Обычно это было угнетение ритмических подъемов конечности. Движения часто снимались полностью и восстанавливались иногда спустя некоторый срок после прекращения интероцептивного раздражения (рис. 1А, II).

При еще более сильном раздражении механорецепторов (50 мм рт. ст.) влияние на текущий моторный спинальный рефлекс было еще более выраженным, причем главным образом за счет удлинения срока последствий (рис. 1, III). В некоторых опытах движения конечности после прекращения сильного интероцептивного раздражения, несмотря на продолжающееся ритмическое раздражение, не восстанавливались вовсе (раздражение продолжалось 2,5 мин.). В связи с этим для восстановления спинального моторного рефлекса приходилось усиливать раздражающий конечность ток (рис. 1А, IV).

Следует отметить, что при раздражении механорецепторов желудка давлением в 50 мм у животного иногда появлялась отрыжка и, по-видимому, позывы к рвоте.

При дальнейшем увеличении давления до 60—80 мм рт. ст. на фоне торможения спинального моторного рефлекса наблюдались отдельные подъемы конечности, часто не совпадавшие с ритмом раздражения; возникало общее двигательное беспокорство, иногда заканчивающееся рвотными движениями (рис. 1А, V).

II серия опытов. Исследовалось влияние различной силы экстренного экстероцептивного раздражения.

Как было уже сказано, в качестве экстероцептивного раздражителя был избран электрический ток, прикладываемый к передней лапе, боку или уху животного. Как и для вызывания ритмического движения задней конечности, ток брался переменный, от городской сети и снижался с помощью реостатов, включенных потенциометрически. В начале опыта отыскивался порог этого экстренного экстероцептивного раздражения, т. е. напряжение тока,

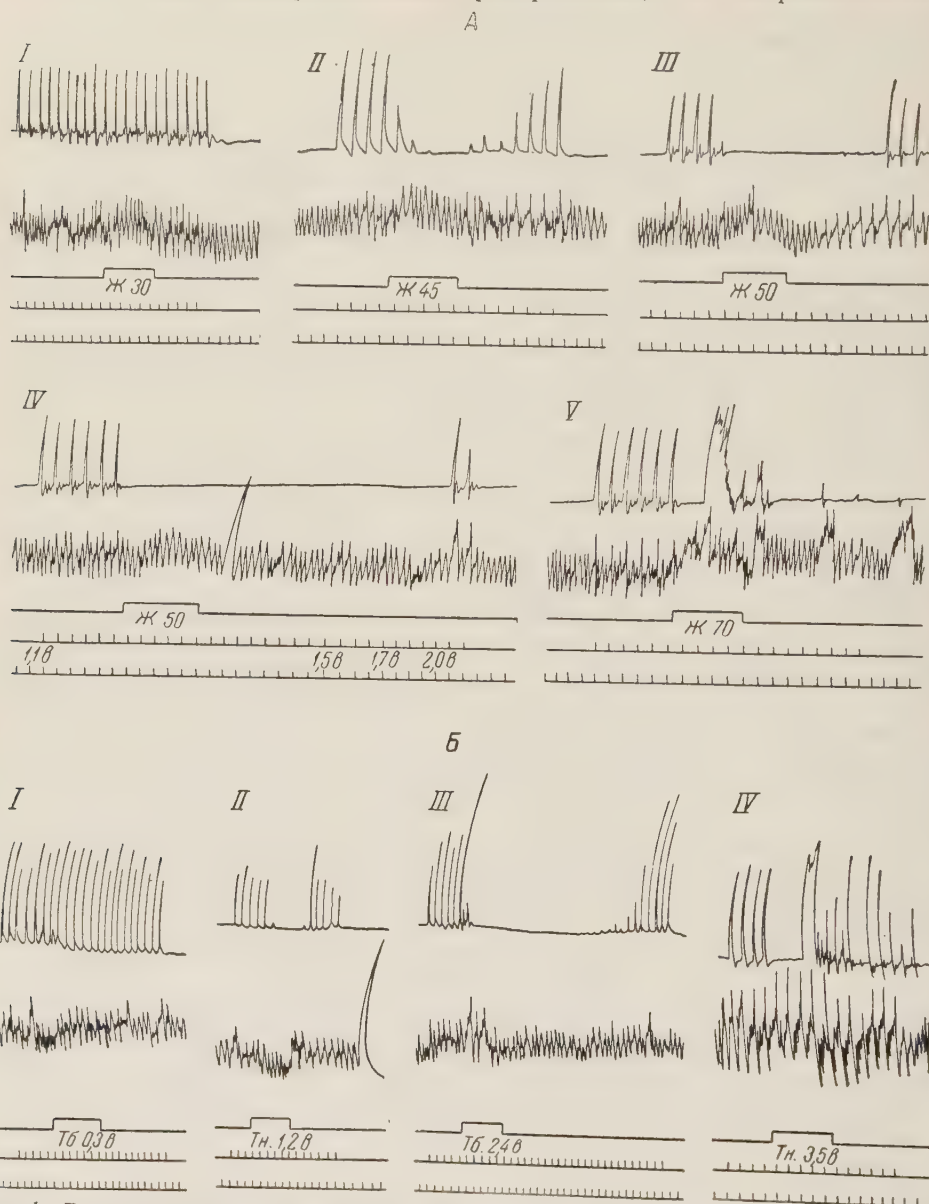


Рис. 1. Влияние интероцептивных (А) и экстероцептивных (Б) раздражений различной силы на текущий спинальный моторный рефлекс. Сверху вниз: рефлексорные движения, конечности, дыхание, отметка интероцептивного (экстероцептивного) раздражения, отметка ритмического раздражения, отметка времени. I—V — см. в тексте

при котором собака поднимала раздражаемую конечность или встряхивала голову, если электрод был на ухе, или поворачивала голову в сторону раздражаемого бока. Порог электрического раздражения, определяемый по этим признакам, на различных участках тела животного был приблизительно одинаков. Но колебания порога у различных животных и от опыта к опыту были довольно значительны (от 0,8 до 2,0 в).

Опыты показали, что экстренное экстероцептивное раздражение, а именно ток пороговой силы, приложенный к коже собаки, почти не влияет на текущий моторный спинальный рефлекс. Лишь иногда при этом воздействии ритмические движения задней конечности делались несколько неравномерными (рис. 1Б, I).

Увеличение напряжения тока, употребляемого в качестве экстероцептивного экстренного раздражителя, на 0,2—0,3 в выше порога оказывало уже совершенно четкое влияние на текущий моторный спинальный рефлекс в 92% случаев. Так же как и при интероцептивном раздражении, в подавляющем числе случаев это было тормозное влияние (рис. 1Б, II).

Увеличение напряжения тока, раздражающего переднюю лапу, ухо или бок, еще на 0,3 в делало тормозной эффект еще более четким и растянутым (рис. 1Б, III).

Дальнейшее увеличение тока вызывало явное болевое раздражение и общую двигательную реакцию (рис. 1Б, IV). Подъемы конечности при этом переставали совпадать с ритмом раздражения.

Следует отметить, что как при экстероцептивном, так и при интероцептивном экстренном раздражении в некотором числе случаев можно было наблюдать не тормозящее, а стимулирующее или двухфазное влияние экстренного раздражителя на текущую моторную спинальную реакцию. Процент их был очень невелик — стимулирующий эффект был в 4—7% случаев, двухфазный — в 9—13%. Какой-либо зависимости появления их от силы раздражения отметить не удалось: они появлялись при всех силах раздражения.

Дыхание несколько менялось прежде всего при включении ритмического раздражения, вызывающего подъем конечности, что можно отметить на всех кривых. В большинстве случаев оно учащалось и становилось дискоординированным (рис. 1А, I, V). При этом нередко в такт раздражениям появлялись волны с резким подъемом в момент раздражения (рис. 1А, V; рис. 1Б, IV). Нанесение экстренного раздражения также меняло дыхание. Обычно вызванная ритмическим раздражением дискоординация исчезала, происходила как бы «нормализация» дыхания, вновь нарушавшаяся по прекращении экстренного раздражения. Частота дыхательных движений в момент экстренного раздражения в одних случаях увеличивалась, в других уменьшалась.

Таким образом, полученный материал позволяет считать, что усиление как интероцептивного, так и экстероцептивного раздражения ведет к усилению их тормозного влияния на текущий спинальный моторный рефлекс и что не имеется принципиальной разницы действия при изменении их силы.

Институт нормальной и
патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
16 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Беритов, А. Бакурадзе, Тр. Инст. физиол. им. акад. И. Бериташвили, АН ГрузССР, 5, 18 (1943). ² И. А. Булыгин, Бюлл. эксп. биол. и мед., 5, 337 (1949). ³ Г. С. Кан, Научн. раб. курсантов и слушателей III факультета Воен.-морск. мед. акад., 17, 63 (1949). ⁴ Г. М. Михайловский, Бюлл. эксп. биол. и мед., 7, 13 (1946). ⁵ М. Р. Могенович, Чувствительность внутренних органов (интероцепция) и хроническая скелетной мускулатуры, 1941. ⁶ Н. И. Полякова, Физиол. журн. СССР, 41, № 1, 103 (1955). ⁷ Г. Т. Семенова, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 5 (1958). ⁸ Д. Б. Тендлер, ДАН, 68, № 4, 797 (1949). ⁹ А. М. Уголев, Научн. раб. курсантов и слушателей III факультета Воен.-Морск. мед. акад., 4, 46 (1948). ¹⁰ В. Н. Черниковский, О. С. Меркулова, Изв. АН СССР, сер. биол., 4, 469 (1948). ¹¹ A. Neuman n, Zbl. f. Physiol., 24, 1213 (1911). ¹² Ch. F é r é. Travail et plaisir, Paris 1904.

Б. Е. КАРУЛИН и А. А. ПЧЕЛКИНА

ТЕПЛОКРОВНЫЕ ЖИВОТНЫЕ—НОСИТЕЛИ ВОЗБУДИТЕЛЯ Q-ЛИХОРАДКИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 8 II 1958)

В мировой литературе накоплен большой материал о географическом распространении и эпидемиологии Q-лихорадки. Однако многие авторы, как отечественные, так и зарубежные, часто недооценивают роль диких теплокровных животных в природных очагах этого зооноза. Виды диких теплокровных животных — носителей возбудителя Q-лихорадки *Rickettsia burneti* — выявлены неполно. Возбудитель обнаружен у бандикут (*Isodon torosus*) в Австралии⁽⁵⁾, кроликов и садовых сонь (*Eliomys quercinus*) в Испании⁽⁶⁾, песчанок (*Meriones schawi*), кроликов, лесных мышей (*Apodemus sylvaticus*) и барбарийской полосатой мыши (*Lemniscomus barbarus*) в Марокко^(3, 4). В Советском Союзе штаммы *R. burneti* выделены от большой песчанки, тонкопалого суслика, обыкновенного хомяка, хомяка Эверсмана, водяной крысы, полевки-экономки, сибирской красной полевки, степной пеструшки и полевого воробья. Серологически (РСК) установлена зараженность степного сурка, большого тушканчика и ласки^(1, 2).

В 1956 г. экспедиция Отдела паразитологии Института эпидемиологии и микробиологии им. Н. Ф. Гамалея АМН СССР продолжала ранее начатое изучение природных очагов риккетсиозов в степной полосе Казахстана — Акмолинской и Кокчетавской областях.

Для выявления носителей *R. burneti* среди диких животных у живых зверьков и птиц стерильно брали кровь из сердца для последующей постановки реакции связывания комплемента (РСК) со специфичными антигенами*. Одновременно у млекопитающих брали селезенку и почки, а у птиц печень. Консервировали эти органы в 50% нейтральном глицерине для постановки биопроб на морских свинках. В биопробах зверьки или птицы одного вида объединялись в группы по 2—15 особей, и суспензией из их органов заражали двух морских свинок. В тех случаях, когда вскрытие отмечало у зверьков патологические изменения внутренних органов, характерные для риккетсиозных заболеваний, ставились индивидуальные биопробы.

За период работы с 20 V по 4 VIII было исследовано 1026 зверьков и птиц, относящихся к 38 видам. При этом впервые серологически установлена зараженность возбудителем Q-лихорадки малого суслика, белки, степной пищухи, степной мышовки, пенцов розового скворца и пенцов береговой ласточки. Подтверждена зараженность степного сурка, полевки-экономки и сибирской красной полевки. Для остальных исследованных видов были получены отрицательные результаты (табл. 1).

У теплокровных животных риккетсиозная инфекция проходила не бесследно для них. У подвижных и внешне активных животных, зараженных *R. burneti*, внутренние органы, как показывают вскрытия, имеют существенные патологические изменения. Так, у малого суслика, в мазках из лег-

* РСК ставились с антигеном, приготовленным в Отделе сыпного тифа и других риккетсиозов Института эпидемиологии и микробиологии им. Н. Ф. Гамалея АМН СССР.

ких, почек и селезенки которого найдены риккетсии, резко (в 2—3 раза) увеличена селезенка, она полнокровая и дряблая, отмечена мелкоочаговая пневмония легких. У степной мышевки, у которой наблюдали риккетсии в мазках из почек, была также резко увеличена селезенка. Риккетсии обнаружены в мазках из селезенки и почек морской свинки, зараженной суспензией из органов степной мышовки. Гиперемия легких и увеличение селезен-

Таблица 1

Результаты серологических исследований с антигеном Q-лихорадки

Вид	Исследование сывороток крови животных в РСК		Исследование сывороток крови биопробных морских свинок в РСК			
	число исследованных сывороток	из них с положительным результатом	число животных	число биопроб	из них с положительным результатом	
					число биопроб	в титре
<i>Sciurus vulgaris</i>			5	2	1	1:20***
<i>Marmota bobac</i>	5	—	3	1	1	1:20
<i>Citellus pygmaeus</i>	26	1*	44	7	1	1:20
<i>Sicista subtilis</i>			6	2	1	1:20
<i>Allactaga jaculus</i>	3	—	7	4	1	1:20
<i>Clethrionomys rutilus</i>			219	20	2	1:20
<i>Microtus oeconomus</i>	1	—	115	17	1	1:20
<i>Ochotona pusilla</i>	2	1**	5	1	—	
<i>Pastor roseus</i>	2	—	5	1	1	1:20
<i>Riparia riparia</i>			75	7	1	1:10
<i>Citellus fulvus</i>			7	1	—	
<i>Citellus major</i>			1	1	—	
<i>Allactaga elater</i>			1	1	—	
<i>Alactagulus acontion</i>	1	—				
<i>Mus musculus</i>			13	6	—	
<i>Apodemus sylvaticus</i>			139	16	—	
<i>Cricetus cricetus</i>			6	4	—	
<i>Cricetus eversmanni</i>			22	8	—	
<i>Phodopus sungorus</i>			5	2	—	
<i>Lagurus lagurus</i>			27	4	—	
<i>Arvicola terrestris</i>			3	2	—	
<i>Microtus arvalis</i>			71	12	—	
<i>Stenocranius gregalis</i>			134	8	—	
<i>Ellobius talpinus</i>			9	2	—	
<i>Neomys fodiens</i>			3	1	—	
<i>Sorex araneus</i>			38	4	—	
<i>Anthropoides virgo</i>	2	—	2	1	—	
<i>Otis tarda</i>	3	—	6	4	—	
<i>Falco naumanni</i>	4	—	—	—	—	
<i>Circus macrourus</i>	1	—				
<i>Upupa epops</i>			2	1	—	
<i>Coloeus monedula</i>	4	—				
<i>Carduelis carduelis</i>			3	1	—	
<i>Passer domesticus</i>			5	2	—	
<i>Alauda arvensis</i>			1	1	—	
<i>Parus major</i>			7	1	—	
<i>Oenanthe oenanthe</i>			17	1	—	
<i>Hirundo rustica</i>			10	1	—	

* В титре 1:20.

** В титре 1:10.

*** Низкие титры в РСК объясняются тем, что в целях экономии антигена конечное разведение сыворотки доводили лишь до 1:20.

ки наблюдали и у степной пищухи. Дряблость и увеличение селезенки в 2—3 раза и мелкоочаговая пневмония легких зарегистрированы у двух полевков-экономок и одной сибирской красной полевки. В мазках из почек последней найдены одиночные риккетсии, в мазках из селезенки — колонии риккетсий*. Итак, для зверьков, зараженных риккетсиями, как правило,

* Видовая принадлежность риккетсий определялась лишь после РСК с соответствующими антигенами.

характерны резкое увеличение селезенки, полнокровие и дряблость ее и наличие в легких мелкоочаговой пневмонии.

Анализ видового состава теплокровных животных показывает, что зараженными *R. burneti* оказываются либо степные виды (малый суслик, сурок степной, степная мышовка и степная пищуха), либо виды, проникающие в степь по интразональным включениям ландшафтов (берега и поймы рек, степные сосновые боры) и обитающие там (сибирская красная полевка, полевка-экономка, белка). Необходимо также отметить и тот факт, что находки зараженных зверьков связаны с местами естественной концентрации клещей (в основном иксодовых) — с «клещевыми очагами».

Таким образом, наличие возбудителя Q-лихорадки у теплокровных животных находится в тесной связи с инфекцией клещей, которые на них паразитируют.

Институт эпидемиологии и микробиологии
им. Н. Ф. Гамалея
Академии медицинских наук СССР

Поступило
26 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. М. Жмаева, А. А. Пчелкина, Н. К. Мищенко, Б. Е. Карулин, ДАН, **101**, № 2, 387 (1955). ² З. М. Жмаева, Б. Е. Карулин, А. А. Пчелкина, М. В. Шеханов, ДАН, **109**, № 6, 1227 (1956). ³ G. Blanc, J. Brunau, Bull. Soc. Pathol. Exot., **49**, № 3 (1956). ⁴ G. Blanc, L. Martin, A. Maurice, C. R., **224**, 1673 (1947). ⁵ E. H. Derrick, D. J. W. Smith, Austr. J. exp. Biol. and Med. Sci., **18**, 99 (1940). ⁶ F. Perez Gallardo, G. Clavero, S. Hernandez, Rev. Sanidade Hig. Publica, **26**, № 1/2 (1952).